

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED

УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ

ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS

ALUSTATUD 1893.a.

VIHİK 292 ВЫПУСК

ОСНОВАНЫ В 1893.г.

ELEKTROLUMINESTSENTSI-ALASED

TÖÖD

II

ТРУДЫ

ПО ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ



TARTU 1972

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED
УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS
ALUSTATUD 1893.a. VIINIK 292 ВЫПУСК ОСНОВАНЫ В 1893.г.

ELEKTROLUMINESTSENTSI-ALASED
TÖÖD

II

ТРУДЫ
ПО ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

TARTU 1972

ТРУДЫ ПО ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

II

На русском и английском языках

Тартуский государственный университет
ЭССР, г.Тарту, ул.Ванкооли, 18

Ответственный редактор Х.Тиип

Корректор Н.Чикалова

Ротапринт ТГУ 1972. Подписано к печати 7/II. 1972 г.
Печ. листов 10, 13. Учетно-издат. листов 7, 36.
Бумага 30x45. 1/4. МВ 00599.
Заказ № 309.

Цена 70 коп.

НЕКОТОРЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ О ВЫХОДЕ И СТАБИЛЬНОСТИ ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ СУЛЬФИДА ЦИНКА

К.-С.К.Ресане

Обсуждается вопрос о величине реального выхода и стабильности порошкообразных электролюминофоров. Показано, что вследствие больших потерь люминесценции из-за ее реабсорбции в люминофоре трудно ожидать повышения выхода порошкообразных электролюминофоров. Указывается, что существенную роль в старении электролюминофоров играют F -центры /вакансии серы/.

1. О выходе электролюминесценции сульфида цинка

Выход предпробойной электролюминесценции низок, он не превышает нескольких процентов [1]. В это же время выход фотолюминесценции фосфоров сульфида цинка достаточно высокий. По оценкам, проведенным в работе [2], квантовый выход фосфоров ZnS и $ZnS \cdot CdS$ равен 40-70 %. Это означает, что их энергетический выход также достигает значения до 40 %. По нашим измерениям интенсивность стационарной фотолюминесценции стандартных люминофоров ZnS в два раза больше интенсивности фотолюминесценции электролюминофора ЭЛ-510. Следовательно и выход фотолюминесценции электролюминофоров меньше, чем у стандартных фотолюминофоров. По-видимому, он только в несколько раз превышает выход электролюминесценции. Фок [3], детально изучив возможности повышения выхода предпробойной электролюминесценции, пришел к выводу, что нельзя ожидать его дальнейшего повышения.

Рассмотрим эту проблему с несколько другой точки зрения. Низкая эффективность фотолюминесценции электролюминофоров заставляет искать причину низкого выхода люминесценции этих фосфоров в их малой прозрачности. Нами был измерен спектр диффузного отражения фосфоров ЭЛ-455, ЭЛ-510 и ЭЛ-580 в области 400–780 нм (рис. 1–3) и приведено сравнение

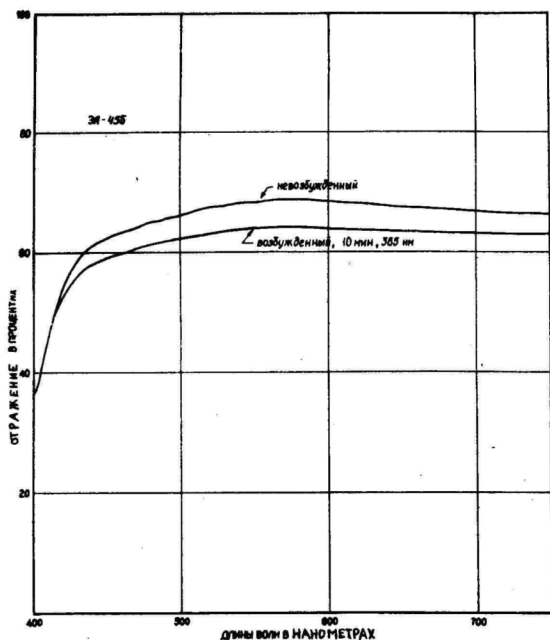


Рис. 1. Спектры диффузного отражения возбужденного и невозбужденного электролюминофора ЭЛ-455.

отражения этих фосфоров с отражением фотолюминофоров $ZnS-Cu$ и $ZnS-Cd$. Оказалось, что коэффициент отражения электролюминофоров на 20–30 % меньше, чем фотолюминофоров. Наименьшее значение отражения наблюдается у ЭЛ-580, наиболее высокое значение отражения имеет ЭЛ-510. Спектры диффузного отражения электролюминофоров до и после фотовозбуждения приве-

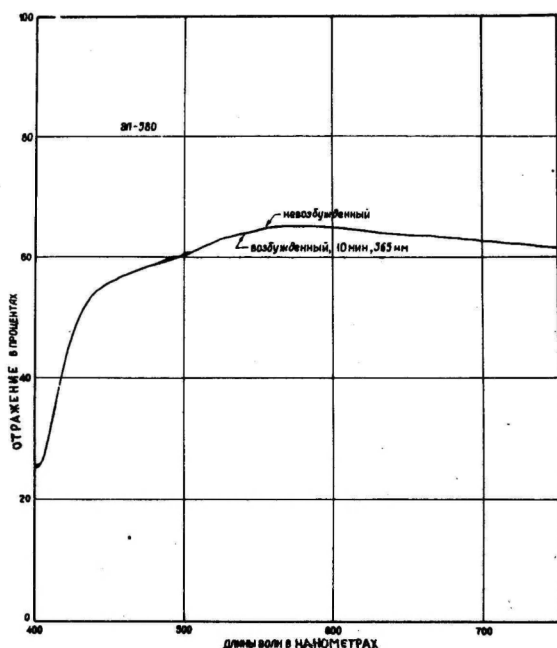


Рис. 2. Спектры отражения электролюминофора ЭЛ-580.

дены на рисунках. У всех этих фосфоров в области 400–450 нм диффузное отражение резко уменьшается, что очевидно связано с действием активирующей примеси, в частности, с действием меди. Величина отражения в этой области меньше всего у ЭЛ-510 и больше всего у ЭЛ-455. Для фосфоров ЭЛ-510 и ЭЛ-580 область поглощения активатора *Cu* не перекрывается со спектром испускания. В случае ЭЛ-455 имеет место сильное перекрытие спектра поглощения *Cu* и спектра испускания фосфора. Это несомненно искажает форму спектра испускания ЭЛ-455 и понижает выход электро- и фотолюминесценции этого фосфора. С областью поглощения меди перекрывается полностью ультрафиолетовая полоса электролюминесценции при 380 нм [4,5]. Поэтому интенсивность этой полосы излучения существенно понижена

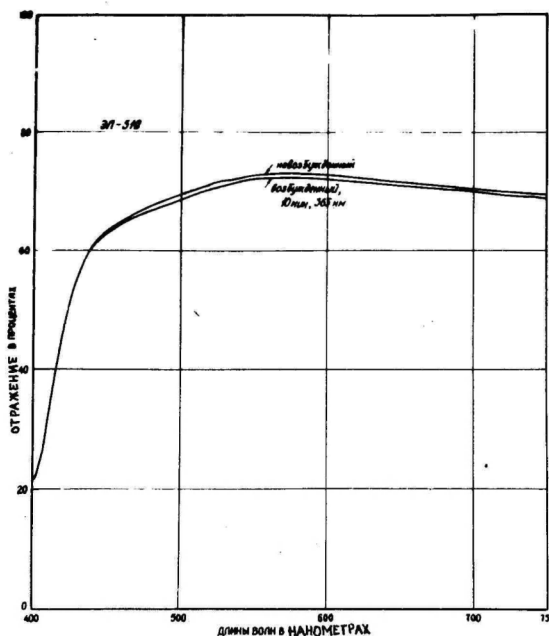


Рис. 3. Спектры отражения электролюминофора ЭЛ-510.

В области спектра 450–560 нм у электро- и фотолюминофоров с повышенной концентрацией меди появляется поглощение, природа которого пока не очень ясна. По-видимому, оно связано с образованием в фосфоре новой химической фазы. Вряд ли такое сильное поглощение обусловлено только поглощением красных центров свечения, которые образуются в фосфорах с повышенной концентрацией меди. К тому же, полоса возбуждения красной полосы люминесценции не очень хорошо совпадает с областью поглощения 450–560 нм [6]. Поглощение в области 450–560 нм существенно уменьшает интенсивность как зеленой, так и голубой полос испускания.

Таким образом, изучение диффузного отражения электролюминофоров раскрывает нам существенный источник потерь энергии

в электролюминофоре. Вероятно, потери излучения, возникающие в самом порошке, являются еще более высокими, чем потери излучения, падающего на фосфор извне. Надо учитывать, что электролюминесцентное излучение возникает в особых местах кристалликов, в соседстве практически непрозрачных областей кристалла. В этих областях, по оценкам Бишера, выход электролюминесценции близок к 100 % [7], но до 50 % возникающего излучения поглощается сразу в непрозрачных включениях. Потери, в свою очередь, увеличиваются вследствие многократного внутреннего отражения излучения в кристалликах. По весьма грубой оценке потери энергии электролюминесценции за счет поглощения излучения на разных непрозрачных микро- макродефектах могут достигать значения до 50-75 %.

Из приведенных рисунков также следует, что у ЭЛ-455 и ЭЛ-510 при фотовозбуждении появляется заметное возбужденное поглощение, обусловленное присутствием в фосфоре F^- -центров и ионизованных активаторов [8 - 12]. По оценкам некоторых авторов за счет возбужденного поглощения может быть реабсорбировано до 50 % излучения люминесценции [13]. Реабсорбция собственного излучения обуславливает появление в люминофоре сложных кинетических эффектов. В случае фотолюминесценции некоторые из этих вопросов были нами изучены в работе [14]. В случае электролюминесценции эти процессы более сложные и их следует изучать специально.

На основании учета всех видов потерь излучения в реальных электролюминофорах /поглощение на непрозрачных включениях, на неактивных локальных центрах, на F^- -центрах и на ионизованных активаторах/ можно предполагать, что выход электролюминесценции вряд ли может превышать 10 %. Дополнительно к обсужденным потерям в электролюминофорах присутствуют и другие, характерные для электролюминесценции потери /термализация горячих электронов, диэлектрические потери/, которые в свою очередь уменьшают выход в два - три раза. Учитывая все это, следует признать, что, по-видимому, действительно выход имеющихся промышленных электролюминофоров близок к максимально возможному, равному 3-5 % [1, 16], что существенно

ниже теоретического максимального значения выхода электролюминесценции [17].

В порошкообразных фосфорах, вероятно, трудно что-нибудь предпринять для резкого повышения выхода. Некоторые соображения можно высказать в отношении повышения выхода электролюминесценции в сублимированных пленках. В этом случае можно достичь высокого выхода, если инжектирующие переходы являются прозрачными, или если один инжектирующий электрод прозрачный, а второй является хорошим отражателем. В случае ZnS обе эти возможности трудно осуществить. Поэтому для получения хороших сублимированных электролюминесцирующих конденсаторов очевидно следует искать другие активные излучающие материалы.

2. 0 стабильности электролюминофоров

Исследование возбужденного поглощения электролюминофоров представляет также интерес как способ изучения их стабильности. В случае фосфора 3Л-580, который получается при активации сульфида цинка марганцем, величина возбужденного поглощения вообще мала, а в области поглощения F -центров возбужденное поглощение практически отсутствует. Из этого следует, что и концентрация самих F -центров в этом фосфоре мала. Возбужденное поглощение имеет малое значение и в случае фосфора 3Л-510. Иное положение наблюдается в случае 3Л-455. В этом фосфоре в ходе возбуждения отражение уменьшается на 7-8 % в области 430-780 нм. При этом уменьшение отражения больше всего в области поглощения F -центров. настолько большие различия в величинах возбужденного поглощения у перечисленных трех электролюминофоров обусловлены различными условиями приготовления этих фосфоров. Фосфоры 3Л-580 и 3Л-510 образуются как хорошо компенсированные твердые растворы. В случае 3Л-580 активатор марганец замещает изовалентно ион цинка в узле решетки, образуя таким образом твердый раствор замещения даже при больших концентрациях активатора. Фосфор 3Л-510 изготавливается введением

Cu^{+}
 Al^{3+} в решетку сульфида цинка совместно с соактиватором и таким образом также возникает полностью компенсированный твердый раствор замещения. Иное положение в случае фосфора ЭЛ-455. По данным разных исследователей [18-20], голубое свечение в фосфорах с повышенной концентрацией меди связано с активатором, внедренным в решетку в областях около дислокаций или между ионами основной решетки в виде ионов. В обоих случаях вероятность образования вакансий серы и, следовательно, и F -центров — большая.

Сопоставляя данные о возбужденном поглощении изученных электролюминофоров с данными об их старении в ходе эксплуатации, видим хорошую корреляцию между этими двумя явлениями: медленнее всего стареют электролюминофоры типа ЭЛ-580, для которых возбужденное поглощение ничтожно мало, быстрее всего стареют электролюминофоры типа ЭЛ-455, обладающие наибольшим возбужденным поглощением. Нам кажется, что такая корреляция появляется потому, что само старение непосредственно связано с присутствием F -центров в решетке и оно появляется при диффузии последних в приложенном к люминофору электрическом поле. Присутствие F -центров в кристалле облегчает появление различных ионных процессов и электролитическое действие тока. В результате в люминофоре происходят различные необратимые изменения, в чем и заключается старение фосфора. Близкие к сказанному представления для объяснения старения электролюминофоров были изложены и в работах [21-23]. Было обнаружено, что стабильность электролюминофоров существенно увеличивается после прокалики этих фосфоров в парах серы, что с точки зрения вышесказанного закономерно, так как количество F -центров в ходе такой обработки фосфора резко уменьшается. К сожалению, такая обработка люминофоров существенно понижает их яркость. Гипотезу о существенной роли F -центров в старении электролюминофоров подтверждает также температурная зависимость старения.

Учитывая существенную роль F -центров в старении электролюминофоров, можно указать две возможности для увеличения стабильности электролюминофоров. Первая из них —

уменьшение числа вакансий серы в фосфоре. Этого можно достигнуть соответствующим подбором условий синтеза электролюминофоров. Второй возможностью является уменьшение подвижности вакансий серы в фосфоре. По-видимому, подвижность

F^- -центров в решетке можно уменьшить введением в фосфор таких примесей, которые ассоциируются с вакансиями серы.

В сублиматфосфорах ввиду малой толщины пленки, присутствия большого количества дефектов, большой удельной поверхности и большой величины приложенной к фосфору напряженности условия образования и диффузии вакансий особенно благоприятны. Поэтому неудивительно, что пленочные электролюминесцентные конденсаторы стареют особенно быстро. Можно думать, что в том случае, если из монокристаллических пленок сульфида цинка [24,25] удастся изготовить электролюминесцентные элементы, то они будут существенно более стабильны, чем имеющиеся в настоящее время тонкопленочные электролюминесцентные элементы.

Из вышесказанного следует и то, что изучение возбужденного поглощения электролюминофоров может служить быстрым, легко осуществимым методом предварительной оценки стабильности электролюминофоров, в особенности в промышленных условиях при проверке больших партий люминофоров.

Л и т е р а т у р а

1. W. Lehmann, J. Electrochem. Soc., 105, 585, 1958.
2. У.Х. Нимм, В.Г. Плеханов, И.Х. Раммо, ЖПС., 12, 153, 1970.
3. М.В. Фок, Опт. и спектр., 18, 1024, 1965.
4. В.П. Васильченко, Диссертация, Тарту, 1968.
5. А.Н. Georgobiani, V.I. Steblin, Phys. stat., sol., 21, К 45, 1967; 21, К 49, 1967.
6. А.Я. Паз, К.Ю. Пиір, К.-С.К. Ребане, ЖПС, 5, 759, 1966.
7. A.G. Fischer, Abstracts of the International Conference on the Physical Chemistry of Semiconductor Heterojunctions and Layer Structures, Budapest, 1970.
8. К.Ю. Пиір, К.-С.К. Ребане, Изв. АН СССР, сер. физич., 33, 941, 1969.
9. К.Ю. Пиір, К.-С.К. Ребане, ЖПС, 11, 469, 1969.
10. К.Ю. Пиір, К.-С.К. Ребане, Изв. АН ЭССР, т. 19, Физика. Математика, 1970, № 1, 75.
11. K. Lentwein, A. Räuber, J. Schneider, Sol. State Comm., 5, 783, 1967.
12. T. Seyama, J. Phys. Soc. Jap., 23, 525, 1967.
13. R.E. Halsted, E.E. Apple, I.S. Prener, Phys. Rev. Letts., 1, 34, 1958.
14. К.-С.К. Ребане, Изв. АН СССР, сер. физич., 30, 1537, 1966.
15. А.Н. Георгобиани, Труды ФИАН, 23, 3, 1963.
16. В.П. Чукова, ЖЭТФ, 10, 458, 1969.
17. H. Ortman, Festkörperphysik, Berlin, 1961, S. 339.
18. N. Riehl, Halbleiter und Phosphore, Braunschweig-Berlin, 1958, S. 35.
19. А.М. Гурвич, Диссертация, Москва, 1968.
20. W.A. Thornton, J. Electrochem. Soc., 107, 11, 1960.
21. W. Lehmann, J. Electrochem. Soc., 113, 40, 1966.
22. Н.П. Сошин, И.Н. Орлов, Тезисы докладов на III совещании по электролюминесценции, Тарту, 1969, стр. 41.
23. B.A. Unvala, J.M. Woodcock, P.B. Holt, Brit. J. Appl. Phys., D.1, 11, 1968.

24. P.L. Jones, C.N.W. Litting, D.E. Mason, Brit. J. Appl. Phys., D1, 283, 1968.

On the Efficiency and Maintenance
of Electroluminescence of ZnS Powdered Phosphors

K.-S. Rebane

S u m m a r y

A detailed analysis of the emission and absorption (reflectivity) spectra and other qualifiers of ZnS electroluminescent powders shows that the upper limit of the electroluminescence efficiency of ZnS powdered phosphors ranges between 3-5 %. The investigation of F-centres in ZnS electroluminescent powders reveals that F-centres can play an important role in the problem of the maintenance of electroluminescence.

О СТАБИЛЬНОСТИ ПОРОШКОВЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ С ЗАЩИТНЫМИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ ПОКРЫТИЯМИ

Н.П.Солгин, Э.К.Тальвинсте, А.А.Таммик

Экспериментально изучен процесс спада яркости порошковых цинксulfидных электролюминофоров с защитными покрытиями различной электроположительностью. Обсуждается механизм защитного действия электрохимических покрытий.

Введение

Повышение стабильности электролюминесцентных конденсаторов (ЭЛК), широко применяемых в технике отображения информации в устройствах автоматики и ЭВМ, представляет одну из важнейших задач специалистов по электролюминесцентной технике. Срок службы оптимальных промышленных образцов ЭЛК в настоящее время существенно ниже времени работы различных полупроводниковых и некоторых электроннолучевых приборов.

Один из путей улучшения стабильности ЭЛК основан на возможности регулирования скорости и направления электрохимических реакций, сопровождающих процесс снижения яркости электролюминесцентных слоев. Основные положения развиваемых электрохимических представлений [1,2] могут быть кратко сформулированы следующим образом.

1. Вследствие электрохимической гетерогенности сульфидов ZnS и Cu_2S , входящих в основу электролюминофора, на поверхности зерен фосфора $ZnS \cdot Cu_2S \cdot Cl(Al)$ возможно возникновение микрогальванических элементов, протекание тока в которых приводит к разрушению материала основы.

2. Наличие активных групп в органическом диэлектрике (CN^{-} , $-C \equiv O$, $-C-$) способствует интенсификации миграции продуктов из сферы реакции, что проявляется в целом ряде побочных процессов, сопровождающих длительную работу ЭЛК (потемнение и отслаивание электролюминесцентных слоев).

3. Интенсивность деградационных процессов связана с величиной активных токов, протекающих через ЭЛК, в соответствии с основными электрохимическими закономерностями (законы Фарадея).

Для снижения скорости спада яркости в работающем ЭЛК, по-видимому, целесообразно уменьшение электрохимической гетерогенности поверхности зерен фосфора за счет введения на поверхность фосфора электроположительных соединений, электронный потенциал которых приближается к величине $E_{Cu_2S} = 0,3$ в. Такие покрытия поэтому могут быть названы электрохимическими. Исследованию влияния электрохимических покрытий на стабильность ЭЛК и посвящена настоящая работа.

Методика эксперимента

Исследуемые ЭЛК изготавливались следующим образом: электролюминесцентный слой формировался из люминофора ЭЛ-515 методом сухого напыления. Количество люминофора в слое контролировалось по весу и составляло во всех экспериментах 4 мг/см^2 . Для лучшей герметизации электролюминесцентного слоя использовалось многослойное нанесение тонких слоев с полимеризацией при температуре 130° в течение 1 часа. Общая толщина электролюминесцентного слоя равна 50 мкм. Второй электрод формировался вакуумным испарением алюминия.

Были исследованы ЭЛК с люминофорами, на поверхности зерен которых были нанесены электрохимические покрытия из соединений элементов II второй группы периодической системы (далее эти люминофоры обозначены индексами II и III). В качестве эталонов для сравнения применялся стандартный электролюминофор ЭЛ-515 (LIII) и образец с кремнийорганическим поверхностным покрытием (LIU).

Испытания ЭЛК на стабильность при длительной работе производились в камере с контролируемой влажностью (относительная влажность равна 60 % при $t = 20^\circ\text{C}$) или в специальной вакуумной камере, которая размещает 20 ЭЛК размерами 38×54 мм (рис. 1). Диск I2, к которому прикрепляются ЭЛК,

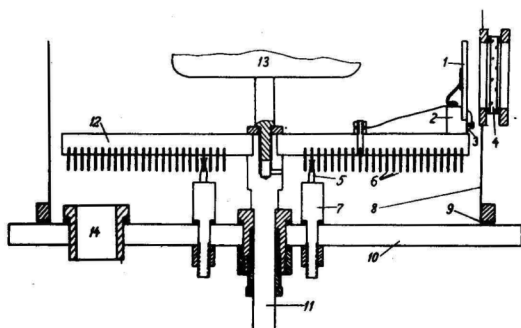


Рис. 1. Вакуумная камера для испытания ЭЛК.
 1-препарат, 2-держатель препарата, 3-пружина,
 4-окно, 5-пружины-клеммы, 6-кольцевые контакты,
 7-тоководы, 8-стена вакуумной камеры, 9-уплотнение,
 10-плита камеры, 11-вращающий ввод,
 12-диск, 13-подложка-основание, 14-вакуумпровод.

можно вращать так, что любой ЭЛК может находиться перед окном 4, через которое производится измерение яркости, в строго фиксированном положении. Выводы от контактов ЭЛК выполнены таким образом, что при перемещении ЭЛК их питание не нарушается. При этом возможно переключение каждого ЭЛК в отдельности на желаемый режим питания или измерения. Камера снабжена вакуумной системой, которая позволяет откачивать систему форвакуумным, диффузионным и сорбционным насосами.

Рабочее давление при длительной работе ЭЛК было не выше $5 \cdot 10^{-4}$ тор. Начальная яркость свечения ЭЛК измерялась фотоэлектрическим яркометром АФМ-61, спад яркости контролировался селеновым фотоэлементом. Параметры возбуждающего поля: напряжение 115 в, частота 400 гц (для испытаний в вакууме) и 1000 гц (для атмосферных испытаний).

Результаты испытаний ЭЛК в вакууме представлены на рис. 2 в координатах: остаточная яркость - время работы.

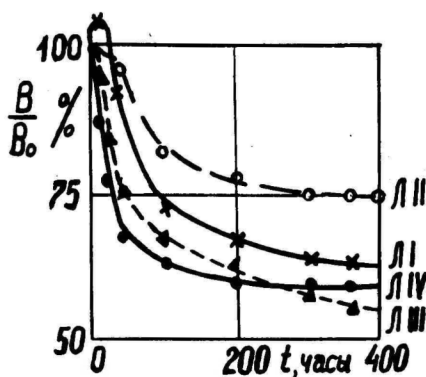


Рис. 2. Изменение яркости свечения ЭЛК при длительной работе.

Характерным является наличие максимума на двух из этих кривых (I и IV). Ход кривых на участке "стабилизации" свойств показывает, что фосфор с покрытием II значительно стабильнее, чем фосфоры с другими видами обработок. Изменение физических и светотехнических параметров ЭЛК после 350 часов работы приведено в таблице I.

Таблица I

Изменение характеристик ЭЛК при длительной работе в вакууме

Люминофор	$\frac{B_0}{B_{02}} \cdot 100\%$	$\frac{B_{350}}{B_0} \cdot 100\%$	$\frac{B_{350}}{B_{3502}} \cdot 100\%$	$-\Delta C_{350, \text{ пер}}$	$\text{tg} \delta_0 \cdot 10^2$	$-\Delta \text{tg} \delta_{350} \cdot 10^2$
Л I	120	62	132	16,4	1,80	0,4
Л II	100	75	135	16,7	2,15	0,5
Л III	100	56	100	13,3	2,32	0,5
Л IV	125	59	130	13,3	2,07	0,4

В таблице использованы обозначения:

- B_0 - начальная яркость ЭЛК;
 $B_{0,3}$ - начальная яркость эталонного ЭЛК;
 B_{350} - остаточная яркость ЭЛК после 350 часов работы;
 $B_{350,3}$ - остаточная яркость эталонного ЭЛК после 350 часов работы;
 $-\Delta C_{350}$ - изменение емкости конденсатора после 350 часов работы, пФ;
 $t_{g\delta_0}$ - начальное значение тангенса диэлектрических потерь ЭЛК;
 $-\Delta t_{g\delta_{350}}$ - изменение тангенса диэлектрических потерь после 350 часов работы.

Из этих данных следует, что для фосфоров с электрохимическими покрытиями (I и II) темп старения замедлен и это сказывается на величине относительной остаточной яркости. Из-за значительного повышения начальной яркости свечения относительная (к эталону) яркость в конце срока службы для люминофора IV также выше по сравнению с исходным люминофором (LIII).

Результаты испытания ЭЛК в среде с контролируемой влажностью приведены в таблице 2.

Таблица 2

Изменение яркости ЭЛК при работе в среде
с контролируемой влажностью

Время, час	LIII+ЭП-96	LII+ЭП-96	LII+ОЭЦЭЦ	LIII+ОЭЦЭЦ
	Остаточная яркость, %			
56	55	61	29	13
190	32	43	20	8

где LIII+ЭП-96 - конденсатор, изготовленный с применением стандартного люминофора ЭЛ-515 и эпоксидного связующего ЭП-96.

LII+ОЭЦЭЦ - конденсатор, изготовленный с применением люминофора с электрохимическим покрытием (LII) и цианированным диэлектриком.

Остаточная яркость ЭЛК с люминофором II на эпоксидном диэлектрике ЭП-96 на 30 % превышает конечную яркость ЭЛК со стандартным фосфором, а для конденсаторов с высокополярным планированным диэлектриком (ОЭЦЭЦ) наблюдается превышение примерно в 2 раза.

Обсуждение результатов

Приведенные выше экспериментальные результаты по старению ЭЛК подтверждают вывод из наших электрохимических представлений о снижении темпа старения при "гомогенизации" поверхности электролюминофора и снижении эдс микрогальванических элементов. Синтезированные на поверхности люминофора электрохимические покрытия имеют более положительный, стандартный электродный потенциал, чем материал основы фосфора- ZnS . Подобные покрытия в коррозионной практике носят название катодных покрытий (например, оловянное покрытие на железных сплавах). Следует заметить, что нарушение сплошности катодного электрохимического покрытия может привести к локальному растворению материала фосфора. Поэтому из технологического цикла изготовления ЭЛК с поверхностно-модифицированными фосфорами следует исключить операции дробления и перетирания зерен фосфора.

Для более детального выяснения механизма процессов старения поверхностномодифицированных фосфоров мы рассмотрим полученные кривые старения ЭЛК с привлечением аппарата формальной химической кинетики, применение которого дает возможность определить кинетические параметры процесса старения, такие как: величина формального порядка процесса, константа скорости, энергия активации и т.д.

Если записать процесс спада яркости ЭЛК в течение срока службы дифференциальным уравнением вида

$$\frac{d\Delta B}{dt} = KB^n, \quad (I)$$

то формальным порядком процесса старения мы называем показатель степени n . Постоянный коэффициент K носит название константы процесса старения.

В общем случае кривая старения ЭЛК может быть разделена на участки различного формального порядка. Обычно на первом этапе это первый порядок, далее — дробный, по величине близкий ко второму для зеленых и синих фосфоров и к третьему — для желтых. Конечный этап старения может сопровождаться уменьшением величины порядка процесса [3].

Переменный порядок кривых старения ЭЛК в реальных условиях испытания отличает их от замедленных рекомбинационных процессов старения окисленных электролюминофоров в стеклообразных диэлектриках, описанных в работе [4].

На основании методики, описанной в [3], для вакуумированных ЭЛК было установлено, что процесс спада может быть представлен в виде уравнения второго порядка:

$$\left(\frac{I}{B} - \frac{I}{B_0} \right) = Kt, \quad (2)$$

где B_0 и B — начальная и остаточная яркости; размерность константы старения $[\text{нит}^{-1} \text{ час}^{-1}]$ или $[\text{час}^{-1}]$ для относительных измерений.

В случае графического представления экспериментальных данных в координатах $\frac{I}{B}$; t константа скорости старения определяется по наклону экспериментальной прямой.

На рис. 3 показаны трансформированные зависимости $\frac{B_0}{B} = f(t)$ в координатах $\frac{I}{B}$; t .

Падение яркости ЭЛК описывается ломаной прямой, состоящей из двух прямолинейных участков (отрезки прямой проводились с проверкой вариации отклонения экспериментальных точек по методу χ^2 -распределения). Значения для констант скорости сопоставлены в таблице 3.

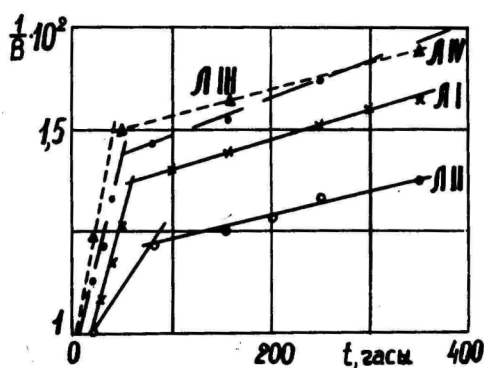


Рис. 3. Трансформированные кривые старения ЭЛК.

Таблица 3

Константы скорости старения электролими-
нофоров

Лиминофор	$K_I \cdot 10^3 \text{ час}^{-1}$	$K_{II} \cdot 10^3 \text{ час}^{-1}$
Л I	10,2	0,80
Л II	3,7	0,58
Л III	13,7	1,0
Л IV	11,2	0,75

Как следует из вычисленных значений константы, скорость старения на первом этапе определяется, по-видимому, одним и тем же бимолекулярным процессом для всех лиминофоров, кроме лиминофора со II обработкой.

При этом внесение на поверхность фосфора несколько более электроположительного, чем ZnS соединения (ЛI) не изменяет характера процесса. Наоборот, введение сильноположи-


тельного соединения (LII) в люминофор приводит к значительному изменению величины константы скорости старения. На основании теории абсолютных скоростей реакций [5] это может быть связано с изменением энергетического фактора реагирующих частиц, что согласуется с нашими предположениями. Наличие же на поверхности инертных в электрохимическом смысле покрытий (кремний-органические) не изменяет практически взаимодействия в процессе старения (величины констант для LIV и LIII отличаются незначительно).

Отношение констант скоростей старения на первом и втором участке для упомянутых трех люминофоров равно $K_I/K_{II}=I3+I4$, тогда как у фосфора с высокой электроположительностью покрытия это отношение равно 6,4. Следовательно и при переходе к более медленным процессам должна изменяться природа поверхностных центров у люминофора II, принимающих участие во взаимодействии с молекулами внутри электролюминесцентного слоя.

Различие по величине констант скорости K_{II} для второго и стандартного фосфора достаточно велико, поэтому и здесь оправдывается, как и в случае более быстрых уровней, предположение об изменении энергии взаимодействующих частиц. Различие же между фосфорами I, III, IV может быть объяснено взаимным расположением (перекрыванием или блокированием) уровней одного типа, при этом для силикатной (кремнийорганической) обработки характерно, по-видимому, чисто механическое перекрывание защитной пленкой SiO_2 активно взаимодействующих молекул. Более детальное изучение различных центров будет продолжено. Данные, рассчитанные на основании рис. 2, позволяют прогнозировать величину яркости в процессе срока службы. Так, линейной экстраполяцией для стандартного фосфора было получено значение яркости после 1000 часов работы $B_{1000}=31\%$, для фосфора с электрохимической обработкой (LII) $B_{1000}=58\%$. Аналогичные величины могут быть определены аналитически подстановкой значения констант скорости в уравнение (2).

В работе [1] было высказано предположение об уменьшении сквозной проводимости электролюминесцентного слоя в

процессе длительной работы ЭЛК из-за разряда на электродах различных ионов с образованием нейтральных молекул серы или же пунтирования активных областей кристалла лимнофора разрядившимися ионами Zn^{+2} . Как следует из экспериментальных данных (табл.2), действительно наблюдается падение тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ электролюминесцентного слоя.

С электрохимическим разложением активных полярных групп диэлектрика, таких как CN^{-I} или группа эпоксид-, может быть связано некоторое уменьшение величины удельной емкости электролюминесцентного слоя. Относительное изменение величины емкости не превышает 5 %, поэтому вряд ли оправданным является предположение о существенном влиянии изменения импеданса ЭЛ-слоя на стабильность ЭЛК.

Следует рассмотреть еще вопрос о природе первоначального увеличения яркости на первом этапе кривой старения. Частичное объяснение этого можно найти в работе [6], где предполагается, что подобное явление возможно из-за улучшения условий подвода энергии электрического поля к зерну фосфора. Конденсаторы с лимнофором II и IV имеют высокое начальное значение $tg\delta_0$, обусловленное ионной проводимостью люминесцентного слоя. Но с другой стороны, наибольшая амплитуда временного повышения яркости соответствует слою, сформированному из лимнофора II. Для этого лимнофора начальное значение $tg\delta_0$ минимальное. По нашему мнению, одной из возможных причин появления максимума на кривых старения является протекание в электролюминесцентном слое (скорее всего, в пограничной области между поверхностью зерна фосфора и объемом диэлектрика) электрохимических последовательных реакций типа $A \rightarrow B \rightarrow C$, характеризующихся соответственно концентрациями веществ ρ_A, ρ_B, ρ_C и константами скорости K_{AB} и K_{BC} . Возникновение продукта стимулирует разгорание свечения люминесцентного слоя. Механизм, подобный стимуляции, заключается в блокировке веществом B поверхностных центров, ответственных за снижение яркости люминесценции. По мере трансформации вещества B в продукт C

концентрация ранее блокированных центров старения вновь возрастает до первоначальной величины, что приводит к ускорению темпа старения электролюминесцентного слоя. На основании уравнений формальной химической кинетики для последовательно протекающих реакций концентрация вещества может быть определена по уравнению:

$$n_B = n_0 \frac{K_{AB}}{K_{BC} - K_{AB}} \left\{ \exp(-K_{AB}t) - \exp(-K_{BC}t) \right\}, \quad (3)$$

а концентрация вещества С по аналогичному выражению:

$$n_C = n_0 \left\{ 1 - \frac{K_{BC}}{K_{BC} - K_{AB}} \exp(-K_{AB}t) + \frac{K_{AB}}{K_{BC} - K_{AB}} \exp(-K_{BC}t) \right\}. \quad (4)$$

В случае быстрого превращения $B \rightarrow C$, т.е. когда $K_{BC} \gg K_{AB}$ спад яркости будет определяться по уравнению

$$n_C = n_0 \left\{ 1 - \exp(-K_{AB}t) \right\}. \quad (5)$$

Форма кривых спада яркости (рис. I) после максимального подъема почти соответствует графическому изображению экспоненциальной зависимости (5). С другой стороны, медленный процесс превращения вещества $B \rightarrow C$, то есть случай соотношения констант $K_{BC} \leq K_{AB}$, приводит к стабилизации яркости на максимальном уровне. В условиях равновесия реакций превращения продуктов справедливо равенство

$$\frac{n_A}{n_A} = \frac{K_{AB}}{K_{BC}}, \quad (6)$$

указывающее на возможность регулирования концентрации активного вещества В при соответственном выборе начальной концентрации вещества А и констант скорости накопления и расходования вещества В. Если отношение констант $\frac{K_{AB}}{K_{BC}} = 10$, то постепенное увеличение концентрации вещества должно способствовать стабилизации яркости свечения ЭЛК за счет вышеописанного механизма.

Введение компонента А возможно как непосредственно при поверхностной обработке фосфора, так и при добавлении соответствующих веществ в органический диэлектрик. Формиро-

вание подобных конденсаторов с так называемым "активным запасом" стабилизирующих веществ позволит еще более увеличить срок службы ЭЛК.

В ы в о д ы

1. Показано, что формирование защитных покрытий на поверхности цинксульфидных электролюминофоров приводит к изменению параметров центров, ответственных за быстрые и медленные процессы спада яркости; при этом наиболее существенное влияние оказывает модифицирование поверхности более электроположительными веществами, чем сульфид цинка, что соответствует основным положениям электрохимической обработки процессов старения электролюминесцентных слоев.

2. Проведен расчет, указывающий на возможное использование в ЭЛК последовательно протекающих электрохимических реакций.

Л и т е р а т у р а

1. Н.П.Сошин, В сб. Физико-технологические вопросы кибернетики, изд. ИК АН УССР, № 2, 1969.
2. Н.П.Сошин, И.Н.Орлов, Материалы III совещания по электролюминесценции, в сб. Электролюминесценция твердых тел, изд. "Наукова думка", Киев, 1971, стр. 279.
3. И.Н.Орлов, Н.П.Сошин, ЖПС, (в печати).
4. L.A. Rogers, J. Electrochem. Soc., 111, 411, 1964.
5. С.Глесстон, К.Лейдлер, Г.Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, изд.иностр.лит., 1948.
6. К.В.Реало, Э.К.Тальвисте, М.В.Фок, Материалы III совещания по электролюминесценции, в сб. Электролюминесценция твердых тел, изд. "Наукова думка", Киев, 1971, стр. 284.

**On the Maintenance of Powdered
Electroluminophors with Protective Electrochemical
Layers**

N. Soshchin, E. Talviste, A. Tammik

S u m m a r y

It is shown in the paper that the formation of protective layers on the surface of powdered zinc sulphide electroluminophors leads to some changes in the parameters of the centres responsible for fast and slow processes of brightness reduction. In this process the most significant influence is exerted by the modification of the surface with substances having a higher electropositivity than that of zinc sulphide - in accordance with the fundamental propositions of the electrochemical treatment of the processes in the maintenance of electroluminescent layers. A calculation has been carried out showing a possible application to the electrochemical reactions proceeding consecutively in an electroluminescent cell.

РАСЧЕТ ВЛАГОЗАЩИТЫ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ

И.М.Дубовицкая, В.Б.Рабинович

В работе приводится вывод расчетных формул для времени эффективной влагозащиты электролюминесцентных конденсаторов (ЭЛК), залитых термореактивными компаундами с высокой адгезией.

Наиболее распространенными условиями работы аппаратуры по сравнению с другими факторами окружающей среды следует считать повышенную влажность. Известно [1], что для американской электронной аппаратуры отказы при воздействии влаги составляют 35,5 %, в то время как при повышенной и пониженной температуре - 18,2 %, при термоударах - 22,5 %, при воздействии пыли - 3,95 %, облучения - 1,31 %. Вода, обладая малой вязкостью и небольшим размером молекулы (2,7Å), легко проникает в трещины, каналы, капилляры и межструктурные пространства.

Развитие и возрастание требований к системам управления, в которых нашли широкое применение электролюминесцентные конденсаторы, непосредственно связано с развитием систем влагозащиты.

При разработке метода расчета влагозащиты целесообразно рассмотреть возможные пути проникновения влаги к герметизированному ЭЛК. Для этого использовался метод моделирования. Сущность метода состоит в том, что сложный физический объект или процесс путем выделения наиболее существенных сторон сводится к менее сложной модели, которая подвергается изучению, расчету и исследованию [2]. В данной работе используются физическая и математическая модели для изучения герметизированного ЭЛК.

Физическая модель

Модель герметизированного ЭЛК представлена на рис. I.

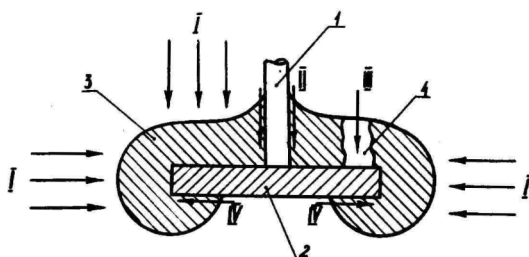


Рис. I. Модель герметизированного ЭЛК.
1—вывод, 2—функциональное ядро, 3—герметизирующая оболочка, 4—дефекты в оболочке.
Потоки влаги: I—через бездефектную часть герметизирующей оболочки, II—вдоль вывода, III—через дефекты в оболочке, IV—вдоль границы раздела подложка—защитная оболочка.

Проникновение влаги к функциональному ядру можно свести к 4 потокам:

- I. через бездефектную часть герметизирующей оболочки;
- II. вдоль выводов;
- III. через дефекты в оболочке;
- IV. вдоль границы раздела подложка—защитная оболочка.

Исключая все пути проникновения влаги к функциональному ядру, кроме диффузии через толщину оболочки, М.М. Михайлов [3] предлагает следующие расчетные формулы:

$$\tau = \frac{Vhd}{S_p} \ln \left(\frac{p_{max}}{p_{max} - p_{cr}} \right) + \frac{d^2}{6D} \quad (I)$$

$$\tau = -\frac{4d^2}{\pi^2 D} \ln \left[\frac{\pi^2}{8} \left(1 - \frac{p_{cr}}{p_{max}} \right) \right], \quad (2)$$

где τ - время эффективной влагозащиты, час;
 V - объем функционального ядра, см³;
 h - коэффициент растворимости влаги в функциональном ядре, г/см³;
 d - толщина герметизирующей оболочки, см;
 S - поверхность герметизирующей оболочки, см²;
 P - коэффициент влагопроницаемости герметизирующей оболочки, г/см.тор.час;
 D - коэффициент диффузии, см²/час;
 p_{max} - давление водяных паров в окружающей среде, тор;
 p_{cr} - критическое давление водяных паров, тор.

Формула (1) относится к влагоемкому функциональному ядру, формула (2) - к невлагоемкому. Вывод этих формул базируется на первом законе Фика:

$$P = -D \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (3)$$

где P - поток газа в направлении оси x ;
 c - концентрация газа в среде;
 D - коэффициент диффузии.

Введение в формулу (1) второго члена является искусственным. Формула (2) выведена на основании уравнения Эндрюса и Джонстона [4] подстановкой вместо Q_t и Q_{∞} /характеризующих суммарное и равновесное влагопоглощение герметизирующей оболочкой/ P_{max} и P_{cr} /определяющих давление водяных паров вне и под оболочкой/, что снижает точность расчета.

В случае заливки ЭЛК термореактивными компаундами с высокой адгезией [5] процесс влагопоглощения имеет нестационарный характер. Это послужило исходным пунктом при разработке методов расчета влагозащиты ЭЛК в монолитных корпусах.

Уравнение нестационарной диффузии для одномерной задачи:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = -D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (4)$$

может быть решено классическим методом Фурье или операционным методом с помощью преобразования Лапласа.

Сущность классического метода состоит в следующем. Находится частное решение в виде произведения двух функций, одна из которых $\varphi(\tau)$ зависит только от времени, а другая — $\psi(x)$ — только от координаты:

$$C(x, \tau) = A \varphi(\tau) \psi(x), \quad (5)$$

где A — постоянный коэффициент.

Решение одномерной задачи методом Фурье приведено в [3].

Сущность операционного метода состоит в переводе уравнения в частных производных в обыкновенное дифференциальное уравнение с помощью интегрального преобразования Лапласа. В теории электрических цепей при рассмотрении переходных процессов чаще используют преобразование Лапласа-Карлсона. При этом схема решения остается неизменной [6].

Преимуществом операционного метода по сравнению с классическим при решении уравнения диффузии является менее громоздкий алгоритм, а также возможность получения ряда приближенных решений с любой степенью точности. Это связано с тем, что приближение вводится уже на стадии получения решения для изображения. С помощью операционного метода нами выведены расчетные формулы для определения концентрации влаги у поверхности ЭЛК в монолитных пластмассовых корпусах.

Физическая модель такой конструкции была выбрана в виде однослойной неограниченной пластины (рис.2). Сорбция влаги функциональным ядром не учитывалась, а начало координат выбиралось на границе раздела ЭЛК — полимер (рис.3).

Метод расчета влагозащиты радиодеталей, предложенный в [7], базируется на выборе физической модели в виде двухслойной неограниченной пластины, причем расчетные формулы выведены для одномерного потока.

В данном случае использование модели однослойной неограниченной пластины позволяет максимально приблизить расчетную модель к реальному объекту.

Найдем уравнение кинетики сорбции и рассчитаем распределение влаги в залитом ЭЛК в любом сечении и в любой момент времени.

Проникновение влаги к залитому термореактивными компаундами ЭЛК описывается II законом Фика. Для трехмерного потока (рис.3) уравнение диффузии имеет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right). \quad (6)$$

В основу расчета положены следующие допущения:

- учитывается лишь положительное направление оси z ;
- учитывается только активированная сорбция влаги герметизирующей оболочкой.

Первое допущение обусловлено тем, что электролюминесцентный слой наносится лишь на одну сторону стеклянной подложки. Второе допущение принято на основании проведенных нами исследований [8].

Для упрощения расчета целесообразно воспользоваться уравнением диффузии влаги для одномерного потока (4), распространив его решение на трехмерный поток [9].

$$\theta(x, y, z, \tau) = \theta(x, \tau) \cdot \theta(y, \tau) \cdot \theta(z, \tau). \quad (7)$$

Найдем распределение влаги $C(x, \tau)$ в любой момент времени в различных точках пластины (рис. 2). Для этого примем следующие граничные условия:

$$C(x, 0) = C_0, \quad (8)$$

$$C(R, \tau) = C_{\max}, \quad (9)$$

$$\frac{\partial C(0, \tau)}{\partial x} = 0. \quad (10)$$

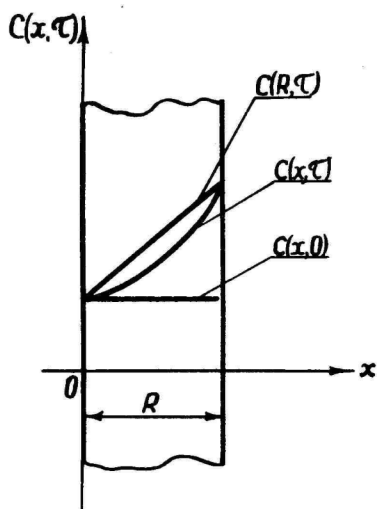


Рис. 2. Модель одно-
слойной нео-
граниченной
пластины.

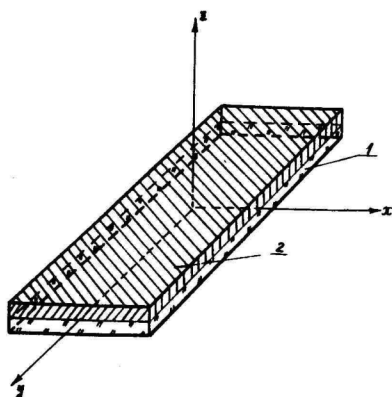


Рис. 3. Модель для расчета влагозащиты ЭЛК.
1-стеклянная подложка с ЭЛК,
2-герметизирующая оболочка.

Введем новую переменную

$$C^*(x, \tau) = C(x, \tau) - C(x, 0). \quad (11)$$

Преобразуя уравнение (4) в пространство изображений по Лапласу, получим:

$$\frac{d^2 T(x, S)}{dx^2} = \frac{S}{\alpha} T(x, S). \quad (12)$$

Граничные условия в пространстве изображений будут иметь вид:

$$T(R, S) = \frac{C_{\max}^*}{S}, \quad (13)$$

$$T'(0, S) = 0. \quad (14)$$

Введем преобразование Лапласа относительно переменной :

$$L_x[T(x, S)] = \Phi(S, S^*) \quad (15)$$

и запишем в пространстве изображений уравнение (11) как алгебраическое:

$$S^{*2} \Phi(S^*, S) - S^* T(0, S) - T'(0, S) - \frac{S}{D} \Phi(S^*, S) = 0. \quad (16)$$

Его решение может быть представлено в виде:

$$\Phi(S^*, S) = \frac{S^* T(0, S)}{S^{*2} - \frac{S}{D}} + \frac{T(0, S)}{S^{*2} - \frac{S}{D}}. \quad (17)$$

По таблицам изображений [10] находим:

$$L_x^{-1} \left[\frac{S^* T(0, S)}{S^{*2} - \frac{S}{D}} \right] = T(0, S) \operatorname{ch} \sqrt{\frac{S}{D}} x, \quad (18)$$

$$L_x^{-1} \left[\frac{T(0, S)}{S^{*2} - \frac{S}{D}} \right] = \sqrt{\frac{D}{S}} T'(0, S) \operatorname{sh} \sqrt{\frac{S}{D}} x. \quad (19)$$

Решение уравнения (11) с учетом граничных условий получим в виде:

$$T(x, S) = \frac{C_{\max}^*}{S} \cdot \frac{\operatorname{ch} \sqrt{\frac{S}{D}} x}{\operatorname{ch} \sqrt{\frac{S}{D}} R}. \quad (20)$$

При переходе в пространство оригиналов используем теорему разложения:

$$T(x, S) = \frac{C_{\max}^* \left(1 + \frac{x^2}{2! D} S + \frac{x^4}{4! D^2} S^2 + \dots \right)}{S \left(1 + \frac{R^2}{2! D} S + \frac{R^4}{4! D^2} S^2 + \dots \right)}. \quad (21)$$

Полином :

$$\Psi(S) = S \operatorname{ch} \frac{S}{D} R \quad (22)$$

имеет простой корень $S = 0$ и бесчисленное множество корней, определяемых уравнением:

$$i \sqrt{\frac{S_n}{D}} R = M_n = (2n-1) \frac{\pi}{2}. \quad (23)$$

Подставляя значения корней в полином:

$$\Phi(S) = C_{\max}^* \operatorname{ch} \sqrt{\frac{S_n}{D}} x = C_{\max} \cos M_n \frac{x}{R}. \quad (24)$$

для $C^*(x, \tau)$ в пространстве оригиналов получим:

$$C^*(x, \tau) = C_{\max}^* \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{M_n} (-1)^{n+1} \cos M_n \frac{x}{R} \cdot \exp\left(-M_n^2 \frac{D\tau}{R^2}\right) \right]. \quad (25)$$

Удобнее представить полученное выражение в критериальном виде:

$$\Theta(x, \tau) = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{M_n} (-1)^{n+1} \cos M_n \frac{x}{R} \exp(-M_n^2 F_0), \quad (26)$$

$$\Theta(x, \tau) = \frac{C_{\max} - C(x, \tau)}{C_{\max}}, \quad (27)$$

$$F_0 = \frac{D\tau}{R^2}. \quad (28)$$

$\Theta(x, \tau)$ носит название симплекса концентрации, F_0 -критерия Фурье.

Аналогичное решение для $\Theta(x, \tau)$ получается классическим методом. При малых значениях критерия Фурье оно неудобно, так как для получения высокой степени точности необходимо брать большое число членов ряда.

Операционный метод позволяет получить удобную для расчетов формулу в случае малых значений критерия Фурье.

Преобразуем в ряд выражение:

$$\frac{1}{\operatorname{sh} \sqrt{\frac{S}{D}} R} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \exp[-(2n-1) \sqrt{\frac{S}{D}} R]. \quad (29)$$

Тогда:

$$\begin{aligned} T(x, S) &= \frac{C_{\max}^*}{S} \cdot \frac{1}{2} \left[\exp\left(\sqrt{\frac{S}{D}} x\right) + \exp\left(-\sqrt{\frac{S}{D}} x\right) \right] \times \\ &\quad \times 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \exp[-(2n-1) \sqrt{\frac{S}{D}} R] = \\ &= \frac{C_{\max}^*}{S} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \left\{ \exp[-(2n-1)R - x] \sqrt{\frac{S}{D}} + \exp[-(2n-1)R + x] \sqrt{\frac{S}{D}} \right\}. \end{aligned} \quad (30)$$

По таблицам изображений имеем:

$$L^{-1}\left(\frac{1}{S} e^{-\kappa \sqrt{S}}\right) = \operatorname{erfc} \frac{\kappa}{2\sqrt{t}}, \quad (31)$$

где

$$\operatorname{erfc} \frac{\kappa}{2\sqrt{t}} = 1 - \operatorname{erf} \frac{\kappa}{2\sqrt{t}}, \quad (32)$$

$$\operatorname{erfc} \frac{\kappa}{2\sqrt{t}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{\kappa}{2\sqrt{t}}} e^{-\frac{\kappa^2}{4t}} d\left(\frac{\kappa}{2\sqrt{t}}\right). \quad (33)$$

Выражение (33) есть функция ошибок Гаусса, хорошо табулированная.

Окончательное решение получим в виде:

$$\Theta(x, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \left\{ \operatorname{erfc} \frac{(2n-1) - \frac{x}{R}}{2\sqrt{F_0}} + \operatorname{erfc} \frac{(2n-1) + \frac{x}{R}}{2\sqrt{F_0}} \right\} \quad (34)$$

Ограничиваясь первым членом ряда для критерия Фурье $F_0 < 0,1$, получим:

$$\Theta = \operatorname{erfc} \frac{1 - \frac{x}{R}}{2\sqrt{F_0}} + \operatorname{erfc} \frac{1 + \frac{x}{R}}{2\sqrt{F_0}}. \quad (35)$$

Переходя от симплекса концентраций к значениям концентрации влаги вдоль оси x , y , z за время τ и принимая $C(x, 0) = C_0 = 0$, получим:

$$C(x, \tau) = C_{\max} \left(2 - \operatorname{erf} \frac{X - x}{2\sqrt{D\tau}} - \operatorname{erf} \frac{X + x}{2\sqrt{D\tau}} \right),$$

$$C(y, \tau) = C_{\max.} \left(2 - \operatorname{erf} \frac{y-y}{2\sqrt{D\tau}} - \operatorname{erf} \frac{y+y}{2\sqrt{D\tau}} \right), \quad (36)$$

$$C(z, \tau) = C_{\max.} \left(2 - \operatorname{erf} \frac{z-z}{2\sqrt{D\tau}} - \operatorname{erf} \frac{z+z}{2\sqrt{D\tau}} \right),$$

где C - концентрация влаги $\Gamma/\text{см}^3$,

τ - время выдержки залитой конструкции во влажной среде, час,

D - коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{час}$,

X, Y, Z - соответственно половина длины, ширины и высоты залитой конструкции,

x, y, z - текущие координаты.

С учетом выражения (7) получаем решение уравнения (6) для трехмерного потока в виде:

$$C(x, y, z, \tau) = C(x, \tau) + C(y, \tau) + C(z, \tau) - \quad (37)$$

$$- \frac{1}{C_{\max.}} [C(x, \tau) \cdot C(y, \tau) + C(x, \tau) \cdot C(z, \tau) + C(y, \tau) \cdot C(z, \tau)] + \frac{1}{C_{\max.}^2} [C(x, \tau) \cdot C(y, \tau) \cdot C(z, \tau)].$$

Таким образом, зная чувствительность элемента к влаге, геометрические размеры залитой конструкции и коэффициент диффузии заливочного материала, можно определить время его эффективной влагозащиты. Расчетные значения времени эффективной влагозащиты ЭЛК, герметизированного компаундами К-II15 и ЭЛК-2 приведены на рисунках 4, 5. Расчет производился на вычислительной машине Минск-22 в Ленинградском электротехническом институте им. В.И.Ульянова/Ленина/.

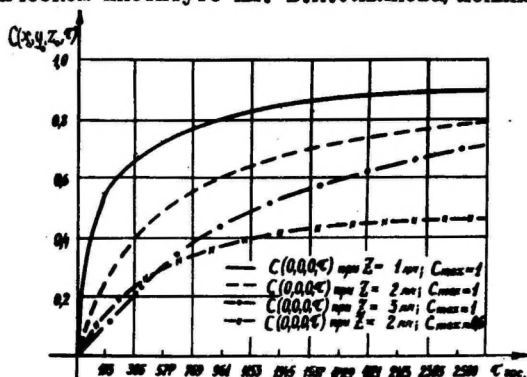


Рис. 4. Расчетные значения концентрации влаги у поверхности ЭЛК, залитого компаундом К-II15 ($D = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{час}$).

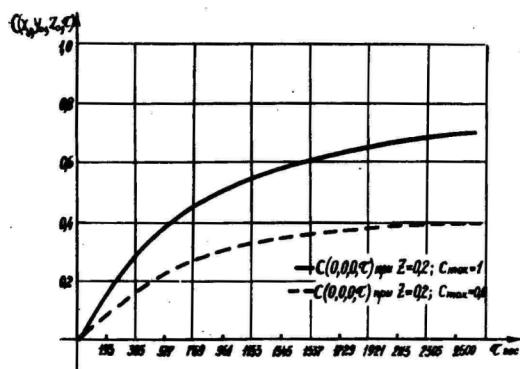


Рис. 5. Расчетные значения концентрации влаги у поверхности ЭЛК, залитого компаундом ЭПК-2 ($D=2,3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{час}$).

Из расчетных зависимостей видно, что толщина защитного слоя является одним из основных факторов, определяющих надежность влагозащиты. На рис.4 приведены кривые $C(0,0,0,t)$ для различных значений толщины заливочного слоя $Z = 1 \text{ мм}$; $Z = 2 \text{ мм}$; $Z = 3 \text{ мм}$.

Наименьшая концентрация влаги, проникшей к залитому ЭЛК за 2500 часов при $C_{\text{max}} = 1$, получена для конструкции с толщиной заливочного слоя $Z = 0,3 \text{ см}$. $C(0,0,0,t) \approx 0,7$. При толщине заливки $Z = 1 \text{ мм}$ концентрация влаги у поверхности ЭЛК составляла /через 2500 часов/ $C(0,0,0,t) = 0,9$. При уменьшении градиента концентрации (снижение C_{max} от 1 до 0,6, что соответствует нормальным условиям работы ЭЛК на воздухе) время эффективной влагозащиты увеличивается. Сравнивая кривые $C(0,0,0,t)$ для $Z = 0,2$ (рис.5) при $C_{\text{max}} = 1$ и $C_{\text{max}} = 0,6$ через 2500 часов видим, что в первом случае ($C_{\text{max}}=1$) концентрация влаги у поверхности ЭЛК составляет $C(0,0,0,t) = 0,8$, во втором - $C(0,0,0,t) = 0,45$.

Интересно рассмотреть картину распределения влаги по поверхности подложки (рис.6). Кривые ΔC построены по отношению к значению концентрации влаги в центре подложки (за 2500 часов). Максимальная концентрация влаги (с учетом трехмерного потока) имеет место на краях подложки, поэтому целесообразно располагать элементы ближе к ее центру.

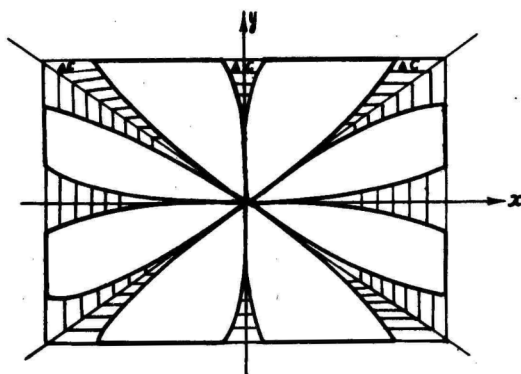


Рис. 6. Картина распределения концентрации влаги по поверхности подложки.

При уменьшении коэффициента диффузии в 1,7 раза (от $D = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{час}$ для компаунда К-ИИ5 до $D = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{час}$, для ЭПК-2) приблизительно во столько же раз возрастает время эффективной влагозащиты. Для К-ИИ5 (при $z = 0,2 \text{ см}$ $C_{\text{max}} = 0,6$) $\tau = 1000$ часов.

Таким образом, увеличение времени эффективной влагозащиты можно достичь увеличением толщины защитного слоя, выбором заливочного материала с лучшими влажностными характеристиками и оптимальным выбором конструкции.

Расчетное время эффективной влагозащиты может заведомо быть больше экспериментального, так как в расчете не учитывается величина адгезионных связей заливочного материала с поверхностью подложки.

Л и т е р а т у р а

1. A. Harris, E. Parrote, Electronics, 32, nr. 44, 1959.
2. Г.Л.Полисар, Моделирование, Военное изд., М., 1963.
3. М.М.Михайлов, Влагопроницаемость органических диэлектриков, Госэнергоиздат, 1960.
4. D. Andrews, I. Johnston, J. Amer.Chem.Soc., 46, 640, 1924.
5. И.М.Дубовицкая, Э.К.Тальвисте, А.А.Таммик, Ученые записки ТГУ, вып.271, стр.112, 1970.
6. Г.Деч, Руководство к практическому применению преобразования Лапласа, М., Наука, 1965.
7. В.Б.Рабинович, Электронная техника, сер.8, вып.1, стр. 87, 1969.
8. И.М.Дубовицкая, А.А.Таммик, Ученые записки ТГУ, вып. 271, стр.22, 1971.
9. А.В.Лыков, Теория теплопроводности, ГИТТЛ, М., 1952.
10. М.М.Дубинин и др., Синтетические цеолиты, ИАН, М., 1962.

Calculation of Damp Resistance of Electroluminescent Capacitors

I. Dubovitskaya, W. Rabinovich

S u m m a r y

The paper presents derivation of formulas for the calculation of the time of the efficient damp resistance of electroluminescent capacitors (ELC) cast in thermoreactive compounds of high adhesion.

The formulas usually applied for the calculation of damp resistance are based on the first law of Fick under stationary flow conditions. However, in case electroluminescent capacitors are cast in thermoreactive compounds of high adhesion, the process of damp resistance has a non-stationary character. The derivation of the calculation formulas was performed on the basis of the second law of Fick with the help of a Laplace transformation.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭПОКСИДНЫХ КОМПАУНДОВ

И.М.Дубовицкая, А.Д.Еселев, К.Н.Кан, А.А.Таммик,
К.И.Черняк

Важнейшими характеристиками эпоксидных композиций, применяемых для влагозащиты электролюминесцентных конденсаторов, являются физико-механические и адгезионные свойства, а также влажностные константы.

В данной работе приводятся результаты исследования некоторых основных физико-механических и адгезионных свойств указанных композиций, влажностные характеристики приведены в [1].

Одной из основных характеристик полимерных материалов является модуль нормальной упругости E . Знание величины модуля упругости и характера его изменения в рабочем диапазоне температур позволяет произвести расчет температурных напряжений в залитой конструкции.

Форма образцов, предложенная в лаборатории прочности пластмасс Ленинградского института авиационного приборостроения, является наиболее приемлемой для проведения основных видов физико-механических испытаний. Однако кассетная форма, используемая для отливки этих образцов, является неудобной, поскольку она позволяет отливать только относительно вязкие компаунды с малым временем жизни. Многие заливочные составы, особенно на основе смолы ЭА, обладают малой вязкостью (без наполнителя) и большим временем жизни, поэтому возникла задача создания новой конструкции формы для изготовления единого образца ЛИАП.

Форма должна быть эластичной [2], позволяющей легко вынимать образец из паза, допускать многократную заливку и не иметь адгезии к эпоксидным компаундам.

Для изготовления эластичной формы был опробован компаунд КЛ-4 (СКТН-I с катализатором К-I), который дал хорошие результаты. Форма изготавлилась в два этапа. Сначала была изготовлена металлическая разъемная форма, основной частью которой является металлический стержень, выточенный в форме образца для испытаний ЛИАП, вставляемый в паз металлического корыта (рис. I). Металлическая форма заливается предварительно отвакуумированным компаундом КЛ-4. После полимеризации последнего из металлической формы извлекалась эластичная форма для заливок, которая позволяла образцу свободно изменять свои размеры во всех направлениях, не создавая внутренних напряжений.

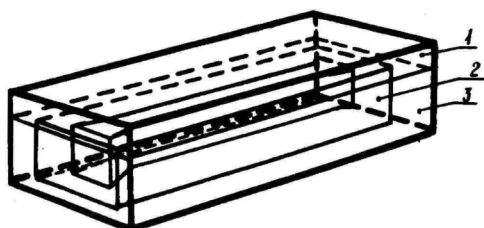


Рис. I. Разъемная металлическая форма. 1 - крышка, 2 - эластичный заливочный материал, 3 - основание.

Другим важнейшим фактором, определяющим влагозащитные свойства конструкции, является величина адгезии заливочного компаунда к поверхности защищаемого элемента [3,4]. Несмотря на большое количество работ [5,6,7] по изысканию методов измерения адгезии полимерных пленок к различным

подложкам, удовлетворительного решения пока не найдено [8]. Обычно адгезия оценивается по величине прочности клеевого шва на сдвиг и на разрыв [9]. Как известно, эпоксидные смолы обладают высокой адгезией к большинству материалов, что объясняется возможностью образования связей с подложкой, малой величиной усадки при отверждении, низкими внутренними напряжениями, высокой когезионной прочностью отвержденных эпоксидных составов [10,11].

В качестве эпоксидных связующих в данной работе использовали низкомолекулярная эпоксидная смола ЭД-5 и эпокси-анилиновая смола ЭА. В качестве отвердителей - ПЭПА, низкомолекулярная полиамидная смола ПО-200, полиамино-имидазолиновая смола И-5М, разработанные в ГИПИ ЛКП [12]. Кроме того, в работе исследовались стандартные эпоксидные компаунды К-II5 и ЭЭК-5.

Результаты определения модуля упругости эпоксидных заливочных составов приведены в таблице I.

Таблица I

Модули нормальной упругости некоторых
заливочных составов

Значения модуля нормальной упругости	Наименование материала				
	ЭА+ПЭПА	ЭА+ПО-200	ЭЭК-5	К-II5 (с ПО-200)	К-II5 (с ПЭПА)
E кг/см ² при нагрузке	$0,48 \cdot 10^5$	$0,65 \cdot 10^4$	$0,736 \cdot 10^5$	$1,186 \cdot 10^4$	$0,353 \cdot 10^5$
E кг/см ² при разгрузке	$0,486 \cdot 10^5$	$0,66 \cdot 10^4$	$0,742 \cdot 10^5$	$1,27 \cdot 10^4$	$0,35 \cdot 10^5$

Из данных, приведенных в таблице, видно, что составы, отвержденные полиамидной смолой ПО-200, имеют более высокие эластичные свойства, чем составы с ПЭПА. Смола ЭА дает более жесткую структуру по сравнению с ЭД-5. Введение наполни-

теля в систему (компаунд ЭЗК-5) также способствует повышению ее жесткости.

Кроме того, в данной работе исследовалась зависимость адгезии от таких факторов, как тип отвердителя, режим отверждения, материал подложки. Результаты опытов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Значения адгезионной прочности клеевого шва
для различных материалов

Материал	Тип подложки	Значения $\sigma_{ад}$ кг/см ²		Значения $\sigma_{отр}$ кг/см ²	
		при $t=20^{\circ}\text{C}$ $t=48$ час.	при $t=100^{\circ}\text{C}$ $t=3$ часа	при $t=20^{\circ}\text{C}$ $t=48$ час.	при $t=100^{\circ}\text{C}$ $t=3$ часа
ЭПК-1	сталь	194	422	229	521
	дюраль	142	329	127	351
	латунь	158	352	220	492
ЭПК-2	сталь	198	320	260	390
ЭИК-1	сталь	264	386	325	400

Примечание: Состав ЭПК-1 содержит смолу ЭД-5 и ПО-200, ЭПК-2 - ЭД-5 и ПО-300, ЭПК-1 ЭД-5 и И-5М.

Из данных, приведенных в таблице, можно заключить, что адгезия составов, отвержденных при 100°C , значительно выше, чем в случае проведения отверждения при комнатной температуре. Наибольшей величиной адгезии в случае проведения горячей сушки обладают составы с отвердителем ПО-200, в случае холодной сушки - с отвердителем И-5М. Адгезия эпоксидных компаундов имеет наиболее высокие значения к стальной подложке, наименьшие - к алюминиевой. Эти закономерности связаны, по-видимому, с различием в полноте отверждения в случае применения различных отвердителей [12]. В случае холодной сушки сильно вязких эпоксидно-полиамидных систем отверждение происходит недостаточно полно, высокая вязкость затрудняет процесс отверждения и при небольшом числе сшивок наступает "запределывание", затормаживание процесса [13].

Для имидазолиновых смол характерны меньшая вязкость, меньший молекулярный вес и большая подвижность олигомерных цепей. Поэтому отверждение при холодной сушке в этом случае более полное. При горячей сушке разница в подвижности цепей меньшая, однако полиамиды, обладающие большим молекулярным весом, обеспечивают более высокую адгезионную и когезионную прочность системы.

В таблице 3 приведены результаты определения адгезионной прочности связи лаковых пленок на основе смолы Э-33 с подложкой из алюминиевой фольги (по сопротивлению отслаивания).

Таблица 3

Значения адгезионной прочности
связи лаковых пленок на основе смолы Э-33
с алюминиевой фольгой

№ п/п	Тип от- верди- теля	Адгезия к алюминиевой фольге σ , кг/см ²			
		без обработки		оксидирование	
		$t^{\circ}=120^{\circ}\text{C}$, $t=2$ часа	$t^{\circ}=20^{\circ}\text{C}$, $t=10$ суток	$t^{\circ}=120^{\circ}\text{C}$, $t=2$ часа	$t^{\circ}=20^{\circ}\text{C}$, $t=10$ суток
1.	ПО-200	266	180	440	260
2.	ПО-300	287	190	480	300
3.	И-5М	250	195	390	320

Данные таблицы подтверждают вышеприведенные выводы.

Следует отметить значение подготовки поверхности для повышения адгезии эпоксидных пленок к алюминию. Оксидирование, как показывает таблица 3, значительно повышает адгезию лаковых пленок. По-видимому, это объясняется образованием более прочных хемосорбционных связей эпоксидного компаунда с подложкой.

Л и т е р а т у р а

- I. И.М.Дубовицкая, Г.В.Меркушева, А.А.Таммик, Труды ТГУ, вып. 271, стр. 62, 1971.
2. "Plaste und Kautschuk", Nr. 4, 260, 1960.
3. В.А.Волков и др., в сб.: Новые компаунды, применяемые в радиотехнике, изд.ЛДНТП, стр.9, 1968.
4. А.М.Пойманов и др., в сб.: Новые компаунды, применяемые в радиоэлектронике, изд.ЛДНТП, Л., стр.28, 1968.
5. E. Quarendon, Paint. Manuf., 20, 427, 1950.
6. M.D.May, N.D.P.Smith, C.J.Snow, Nature, 179, 455, 494, 1957.
7. Review of Current Literature relating to the Paint, Colour, Varnish and Allied Industries, XXXI, Nr. 192, p. 333-335, nr. 193, p. 415-418, 1958.
8. Лакокрасочные покрытия, Под редакцией Х.В.Четфильда, изд-во, "Химия", М., 1968.
9. К.Э.Черняк, Эпоксидные компаунды и их применение, изд-во "Судостроение", Л., 1967.
10. M. Renfren, H. Wittcoff, D. Floyd, Ind. Eng. Chem., 46, 10, 2226, 1954.
- II. С.С.Евминов, А.Т.Санжаровский, П.И.Зубов, - Механика полимеров, № 6, 108-113, 1965.
12. А.Д.Еселев, В.В.Чеботаревский, в сб.: Состояние и перспективы производства эпоксидных смол и материалов на их основе, ЛДНТП, 79, 1969.
13. А.А.Берлин и др., Полиэфиракрилаты, изд. "Наука", М., 1967.

Determination of Some Mechanical
Characteristics of Epoxy Compounds

I. Dubovitskaya, A. Eselyov, K. Kan, A. Tammik,
K. Chernyak

S u m m a r y

The article presents results of measuring the module of elasticity and adhesional durability of the glue joint of some epoxy compounds used for the protection of electro-luminescent capacitors from humidity.

It has been established that due to the higher degree of hardening of imidazole compounds, their glue joint has a higher degree of adhesional durability in cold hardening. The highest degree of adhesion is obtained in heat hardening through the hardener V-115.

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ КОНДЕНСАТОР КАК НЕЛИНЕЙНЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ПРИБОР

В.П.Васильченко, Э.К.Тальвисте

Предложена и исследована трехэлементная эквивалентная схема электролюминесцентного конденсатора (ЭЛК), емкостные элементы которой мало зависят от напряжения. Схема служит простым эквивалентом ЭЛК при расчете и моделировании нелинейных цепей, содержащих ЭЛК.

I. Введение

Как уже неоднократно отмечалось, электролюминесцентный конденсатор /ЭЛК/ – сложная гетерогенная система, у которой хотя бы одна из компонент /люминофор/ является нелинейной. Параметры комплексной проводимости такой системы /диэлектрическая постоянная и удельная проводимость /сложным образом зависят от приложенного напряжения.

Изучению электрических свойств ЭЛК в настоящее время посвящено огромное число работ, в которых исследуются в основном следующие вопросы:

1/ Распределение электрического поля между компонентами ЭЛК. Здесь следует указать на ранние работы Робертса [1], Катона [2] и наши [3,4].

2/ Исследование изменения проводимости ЭЛК при возбуждении в связи с изучением физического механизма возбуждения. Примером могут служить работы М.Фока, А.Георгибани и Е.Львой [5,6], Я.Оксмана [7].

3/ Исследование выпрямляющих свойств ЭЛК и влияние выпрямленных токов на процесс старения ЭЛК [8,9].

Практически совершенно отсутствуют работы, рассматривающие ЭЛК как элемент нагрузки для питающего генератора. Имеющиеся работы по изучению поглощенной электрической мощности рассматривают данный вопрос лишь в связи с меха-

низмом возбуждения электролюминесценции [10].

2. Анализ простейших эквивалентных схем ЭЛК

Наиболее просто и наглядно свойства ЭЛК как элемента электрической цепи можно было бы охарактеризовать, представив его как параллельно /или последовательно/ соединенные конденсатор и резистор /конденсатор с потерями/, и указав при этом величины этих элементов / R_0 и C_0 или C_0 и $t_0\delta$ /. Это т.н. простейшая линейная эквивалентная схема ЭЛК /рис. 1а,б/.

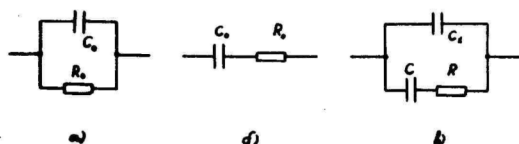


Рис. 1. Эквивалентные схемы электролюминесцентного конденсатора: а-простейшая параллельная, б-простейшая последовательная, в-трехэлементная.

Рассмотрим подробнее недостатки простейшей эквивалентной схемы. Для этого произведем сравнение ее с более полной линейно эквивалентной схемой ЭЛК, представленной на рис.1в. Элементы, представленные на данной схеме, имеют следующий смысл: C_I - емкость обкладок ЭЛК, C - емкость в цепи зерен люминофора, R - сопротивление зерен люминофора. Сопротивлением электродов и сквозной проводимостью слоя пренебрега-

ем.*

Данная схема является линейным вариантом схемы, приведенной и обоснованной в работе [II].

Рассмотрим взаимосвязь между двухэлементной /рис. Iа, б/ и трехэлементной /рис. Iв/ эквивалентной схемой ЭЛК. Для простоты ограничимся рассмотрением одного варианта, а именно параллельной схемы /рис. Iа/.

Действительно, схему, изображенную на рис. Iв, можно заменить более простой схемой, состоящей из параллельно соединенных R_0 и C_0 , при этом их величины должны определяться из следующих выражений:

$$\frac{1}{R_0} = \frac{R(\omega C)^2}{1 + (\omega CR)^2}, \quad (1)$$

$$C_0 = C_1 + \frac{C}{1 + (\omega CR)^2}, \quad (2)$$

где ω — круговая частота.

Соответственно $\operatorname{tg} \delta$, равный по определению отношению активной проводимости к реактивной, будет иметь вид:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\omega RC^2}{C + C_1(1 + \omega^2 R^2 C^2)}. \quad (3)$$

Проанализируем полученные выражения.

Из выражений (1) и (2) следует, что при постоянстве параметров схемы (рис. Iв) эквивалентные им параметры схемы (рис. Iа) R_0 и C_0 зависят от частоты приложенного напряжения. Действительно, при низких частотах $\omega \rightarrow 0$ величина R_0 неограниченно возрастает, а $C_0 \rightarrow C + C_1$. При высоких частотах приложенного напряжения $\omega^2 R^2 C^2 \gg 1/R_0 \rightarrow R$, а $C_0 \rightarrow C_1$.

* При обычном значении $C_0 \approx 10^3$ пкф и сопротивлении электродов порядка 10^2 ом влияние последних начнет сказываться при частотах выше 10^5 гц. В то же время, как будет показано ниже, сквозная проводимость может существенно повлиять на электрические свойства ЭЛК.

Здесь уместно подчеркнуть, что изменения компонент проводимости обусловлены не изменением свойств гетерогенного слоя, поскольку нелинейные эффекты еще не рассматриваются, а только за счет перераспределения напряжения между компонентами гетерогенной системы.

3. Учет нелинейных эффектов в ЭЛК

Рассмотрим теперь влияние нелинейных эффектов на параметры R_0 , C_0 и $tg\delta$ простейшей эквивалентной схемы ЭЛК /параллельный вариант (рис. 1а)/.

В настоящее время можно считать точно установленным, что нелинейность ЭЛК обусловлена наличием зерен люминофора в гетерогенном слое [5,10]. Также известно, что нелинейность в основном обусловлена возрастанием концентрации свободных носителей заряда при возбуждении электролюминесценции [12], т.е. с ростом напряжения уменьшается величина R . /рис.1в/.

Величины же емкостей, входящих в полную эквивалентную схему ЭЛК / C , C_I рис. 1в/ изменяются при этом значительно меньше. Тем не менее, при рассмотрении упрощенной эквивалентной схемы /рис.1а/ обнаруживается зависимость обоих параметров, как R_0 , так и C_0 от напряжения.

Действительно, из выражения /2/ следует, что с уменьшением R под действием напряжения, величина C_0 растет, и в конечном случае при $R \rightarrow 0$ приобретает значение равное $C + C_I$. Но, что очень важно, это изменение емкости в простейшей эквивалентной схеме обусловлено не изменением емкостных свойств материала под действием приложенного напряжения /нелинейные эффекты/, а за счет перераспределения электрического поля между компонентами гетерогенного слоя ЭЛК.

Эта кажущаяся емкостная нелинейность ЭЛК приводит к тому, что некоторые авторы прямо утверждают, что "нелинейность ЭЛК проявляется в том, что емкость его меняется в зависимости от частоты и величины приложенного напряжения"

[13]. Как было показано выше, емкость ЭЛК меняется от частоты приложенного напряжения независимо от наличия нели-

нейных эффектов.

Зависимость компонент проводимости от напряжения при постоянной частоте /нелинейные эффекты/ приводит к тому, что $\operatorname{tg} \delta$ в свою очередь изменяется с ростом напряжения. Рассмотрим это несколько подробнее.

Анализ выражения /3/ на экстремум в координатах $\operatorname{tg} \delta_i = f(u)$ /учитывая, что $R = f_i(u)$ / предсказывает максимум при условии

$$R = \frac{1}{\omega C} \sqrt{\frac{C + C_1}{C_1}}. \quad (4a)$$

Действительно, при $R \rightarrow \infty$ система представляет из себя только идеальную емкость C_1 , $\operatorname{tg} \delta$ которой равен 0, а при $R \rightarrow 0$, емкость $C_1 + C$, для которой также $\operatorname{tg} \delta \rightarrow 0$. В реальном случае R имеет конечную величину, чему соответствуют отличные от нуля потери, имеющие максимум на определенной частоте.

На практике чаще всего $\operatorname{tg} \delta$ при высоких частотах возбуждения > 100 гц/ не достигает максимума, но отчетливо видно замедление роста /см. далее рис. 6/.

Анализ выражения (3) на экстремум в координатах $\operatorname{tg} \delta = f(\omega)$ предсказывает минимум при том же условии (4a), что также легко обнаруживается на практике /см. далее рис. 7/.

Зависимость активной проводимости электролиминофора от напряжения приводит к тому, что величина R меняется в течение периода приложенного напряжения, что в свою очередь вызывает перераспределение напряжения между компонентами гетерогенного слоя ЭЛК также в течение периода возбуждающего напряжения.

Это, с одной стороны, искажает форму тока, проходящего через ЭЛК, а с другой стороны, значительно усложняет понятия R_0 , C_0 и $\operatorname{tg} \delta$ простейшей эквивалентной схемы /рис. 1а/.

Действительно, если эти параметры непрерывно изменяются в течение периода приложенного напряжения, то не имеет смысла говорить об их мгновенных значениях, а более целесообразно ввести понятие эффективных значений, определяемых как среднеквадратичные значения соответствующих функций.

Удобство использования эффективных значений данных параметров заключается в том, что они связаны простыми соотношениями с такой величиной как поглощаемая мощность в ЭЛК и, следовательно, наиболее полно характеризуют ЭЛК как элемент нагрузки генератора. С другой стороны, значение величины поглощаемой мощности необходимо для создания физической модели процессов, происходящих при возбуждении электролюминесценции.

В свою очередь эффективные значения параметров R_0 , C_0 и t_{gd} являются функциями эффективной величины, частоты и формы приложенного напряжения.

На основе сказанного мы должны отдавать предпочтение схеме, в которой емкостные элементы не зависят от напряжения. С этой точки зрения было проведено экспериментальное изучение ряда эквивалентных схем.

4. О методе измерения параметров ЭЛК

Как известно, широко распространенный мостовой метод измерения параметров конденсаторов в случае ЭЛК не применим из-за нелинейности последнего. Однако, как показала А.М. Фомина [13], этот метод можно с успехом применять для изучения эффективных параметров ЭЛК, используя в качестве индикатора баланса моста селективный микровольтметр, настроенный на частоту приложенного напряжения.

Действительно, анализ показывает, что высшие гармоники активного тока через ЭЛК не дают вклада в величину поглощаемой мощности, следовательно, последнюю можно характеризовать лишь мощностью, поглощаемой на основной гармонике. Как известно, поглощаемая мощность однозначно связана с эффективными параметрами ЭЛК.

В данной работе для измерения эффективных параметров ЭЛК использовалась простая установка, представляющая из себя типичную мостовую схему с селективным индикатором баланса, в качестве которого использовался микровольтметр В6-4. Мост позволял производить измерение параметров ЭЛК в двух или трехэлементном эквивалентном представлении. Из-

мерение производилось в диапазоне частот возбуждающего напряжения от 100 гц до 20 кГц.

На рис. 2 представлена схема данной установки.

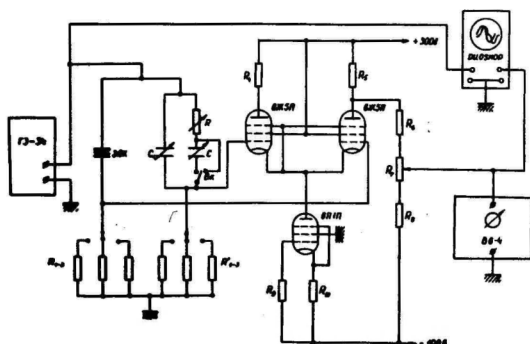


Рис. 2 Установка для измерения параметров ЭЛК.

$$R_1 = R'_1 - 330 \text{ ом}, R_2 = R'_2 - 1 \text{ ком}, R_3 = R'_3 - 3 \text{ ком}, \\ R_4 = R_5 - 28 \text{ ком}, R_6 = R_8 - 220 \text{ ком}, R_7 = 47 \text{ ком}, \\ R_9 = 510 \text{ ком}, R_{10} = 200 \text{ ом}.$$

Собственно мост образован следующими элементами: ЭЛК, R_{1-3} , C_1 , C , R_2 , R'_{1-3} . Конденсатор C может замыкаться накоротко выключателем B_K , при этом измеряются эквивалентные параметры в двухэлементном представлении. Сигнал с диагонали моста подается на дифференциальный каскад, а уже оттуда на селективный микровольтметр или на осциллограф.

Критерием полной компенсации является ноль сигнала на выходе селективного микровольтметра, либо наличие четко выраженной третьей гармоники на экране осциллографа.

5. Параметры ЭЛК в двухэлементном эквивалентном представлении

Исследование параметров ЭЛК производилось на большом числе ЭЛК, изготовленных в нашей лаборатории. Использовались стандартные электролиминофоры /в основном ЭЛ-510^М/ и эпоксидлак ЭП-96 в качестве связующего. Для сравнения изуча-

лись также ЭЛ индикаторы промышленного выпуска. Толщина образцов варьировалась в пределах 40–60 мкм, площадь подбиралась одинаковой в 1 см^2 , объемный коэффициент наполнения лиминофором $0,2 + 0,3$. Результаты показали качественное совпадение для всех экземпляров/ за исключением нескольких, которые показали резко отличающиеся характеристики – см. ниже/. Сначала приведем результаты, полученные для эквивалентных параметров ЭЛК R_0 и C_0 по параллельной двухэлементной схеме /рис.1а/. Поведение R_0 , C_0 и t_{δ} при изменении частоты и величины возбуждающего напряжения анализируем качественно на основе соотношений связи между параметрами двух- и трехэлементной эквивалентных схем /1/ – /4/.

На рис. 3 представлены зависимости эквивалентной емкости C_0 и сопротивления R_0 ЭЛК от величины приложенного напряжения для различных частот возбуждения.

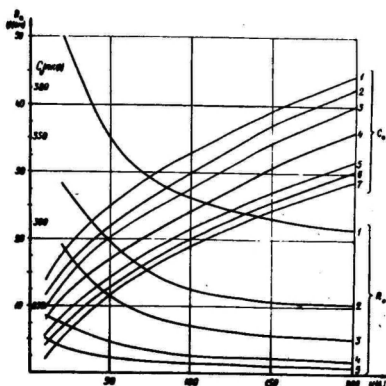


Рис. 3. Зависимость эквивалентных R_0 и C_0 ЭЛК по двухэлементной параллельной схеме от величины возбуждающего напряжения. Частота возбуждения: 1–100 гц, 2–200 гц, 3–400 гц, 4–1 кГц, 5–2 кГц, 6–5 кГц, 7–10 кГц.

Из-за нелинейности электролиминофора величина его сопротивления резко уменьшается с ростом напряжения, что приводит, с одной стороны, к уменьшению эквивалентного сопротивления R_0 , а с другой стороны, к увеличению эквивалентной емкости C_0 , как это и следует из выражения /2/.

Чем выше частота, тем в более низком диапазоне сопротивлений лежит величина R_0 и тем в более низком диапазоне емкостей изменяется величина C_0 , что также непосредственно вытекает из соотношений /1/ и /2/.

Для большей наглядности на рис. 4 и 5 представлены зависимости эквивалентных параметров от частоты возбуждающего напряжения при различной величине последнего.

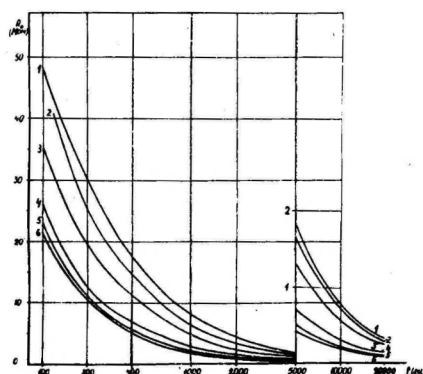


Рис. 4. Зависимость эквивалентного сопротивления R_0 от частоты для двухэлементной схемы. Величина напряжения: 1-20в, 2-30в, 3-50в, 4-100в, 5-150в, 6-200в.

Из рис. 4 видно, что величина R_0 резко уменьшается с ростом частоты. Это происходит по двум причинам. Во-первых, величина R_0 зависит от частоты из-за перераспределения напряжения, что следует из выражения /1/, во-вторых, с ростом доли напряжения, приходящегося на лкминофор, уменьшается R_0 из-за нелинейности последнего.

Интересным представляется поведение величины эффективной емкости C_0 с ростом возбуждающего напряжения /рис.5/. Из выражения /2/ следует, что с увеличением частоты эффективная емкость ЭЛК должна уменьшаться, что и наблюдается на опыте, но при высоких напряжениях резко падает величина сопротивления лкминофора R , что, наоборот, ведет к возраста-

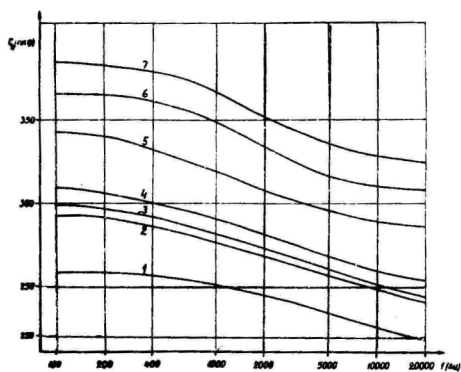


Рис. 5. Зависимость эквивалентной емкости C_0 от частоты для двухэлементной схемы. Величина напряжения: 1-10 в, 2-30 в, 3-20 в, 4-50 в, 5-100 в, 6-150 в, 7-200 в.

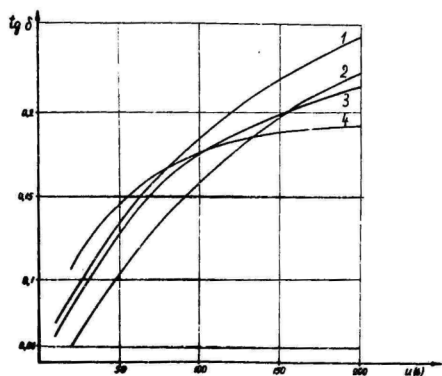


Рис. 6. Зависимость $\text{tg } \delta$ от величины возбуждающего напряжения для двухэлементной схемы. Частота возбуждения: 1-20 кГц, 2-5 кГц, 3-1 кГц, 4-100 гц.

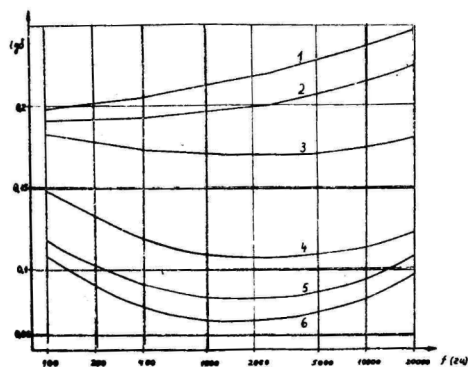


Рис. 7. Зависимость $\text{tg } \delta$ от частоты возбуждающего напряжения для двухэлементной схемы. Величина напряжения: 1-200 в, 2-150 в, 3-100 в, 4-50 в, 5-30 в, 6-20 в.

нию емкости C_0 . Из-за этого на высоких частотах при напряжениях выше 50 в наблюдается замедление уменьшения емкости.

Ход изменения $tg\delta$ ЭЛК с ростом величины и частоты возбуждающего напряжения /рис.6,7/ полностью соответствуют выражению /3/. Из последнего следует, что с ростом напряжения, или, что то же самое, с уменьшением величины R , $tg\delta$ увеличивается, и при значении R , даваемом соотношением /4а/, достигает максимума. Как видно из рис. 6 максимальное значение $tg\delta$ на практике не достигнуто, но на низких частотах отчетливо видно замедление роста. Для достижения максимума следовало бы повысить напряжение, либо понизить частоту возбуждения.

Понижение частоты возбуждения способствует уменьшению величины напряжения, при котором наступает максимальное значение $tg\delta$. Этот факт непосредственно вытекает из условия максимума /4а/, учитывая, что уменьшение ω означает увеличение R .

Ход изменения $tg\delta$ от частоты возбуждающего напряжения также имеет экстремум, в данном случае минимум, при значении

$$\omega = \frac{1}{RC} \sqrt{\frac{C + C_1}{C_1}}, \quad (4б)$$

что действительно имеет место /рис.7/.

Таким образом, если ЭЛК представить на эквивалентной схеме как соединенные параллельно емкость и сопротивление, то эти параметры являются функциями частоты и величины приложенного напряжения. Для данного ЭЛК необходимо иметь два семейства экспериментально определенных характеристик $R_0 = R_0(U, \omega)$ и $C_0 = C_0(U, \omega)$, что делает расчет по такой эквивалентной схеме практически невозможным.

Однако мы убедились, что изученное множество характерных особенностей поведения R_0 и C_0 можно качественно понять, приняв за основу трехэлементную схему, где емкостные элементы мало зависят от частоты и напряжения. Получение количественных представлений возможно, если определить параметры ЭЛК экспериментально непосредственно по

трехэлементному эквиваленту /рис.1в/. Это немалого усложняет методику измерения, так как используется та же самая установка /рис.2/.

6. Параметры ЭЛК в трехэлементном эквивалентном представлении

Результаты измерения параметров трехэлементной эквивалентной схемы ЭЛК от частоты и величины возбуждающего напряжения приведены на рис. 8 и 9.

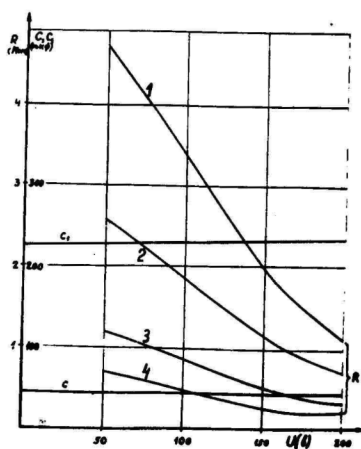


Рис. 8. Зависимость параметров трехэлементной эквивалентной схемы ЭЛК от величины приложенного напряжения. Частота возбуждения: 1-1 кГц, 2-2 кГц, 3-5 кГц, 4-10 кГц.

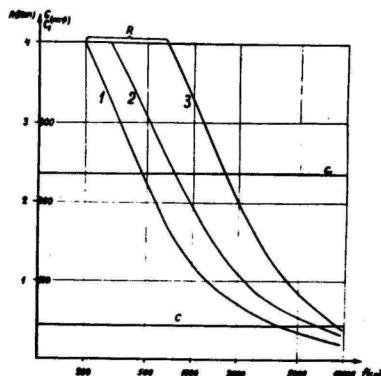


Рис. 9. Зависимость параметров трехэлементной эквивалентной схемы ЭЛК от частоты возбуждающего напряжения. Величина напряжения: 1-200 в, 2-150 в, 3-100 в.

Как видно из рис. 8, единственным параметром, существенно зависящим от величины приложенного напряжения, является величина R , что обусловлено нелинейностью электролитонофора.

Незначительно изменяется величина емкости C . Это изменение не превышает 5 %. Величина C_I не зависит от приложенного напряжения.

Из рис. 9 следует, что величины C и C_I не зависят также от частоты приложенного напряжения. Уменьшение R с увеличением частоты /рис.9/ может являться следствием перераспределения напряжения между R и C , т.е. с увеличением частоты увеличивается доля напряжения, проходящая на литонофор, что вызывает уменьшение R . Это предположение можно проверить следующим образом.

Для цепочки из последовательно соединенных R и C имеем очевидное

$$U_R = \frac{U}{\sqrt{1 + \frac{1}{\omega^2 R^2 C^2}}}, \quad (5)$$

где U_R - падение напряжения на сопротивлении R , U - приложенное напряжение. По предположению $R = R(U_R)$ и в таком случае уже не зависит от частоты. Следовательно, при $R(U_R) = \text{const.}$ выполняется условие $U_R = \text{const.}$, не зависящее от частоты. При последнем условии легко проверить соблюдение соотношения /5/ графически.

На графике $R(U, \omega)$, аналогичном приведенному на рис. 9, проведем набор линий $R = \text{const.}$. Координаты ω точек пересечения линий $R = \text{const.}$ с линиями $R(U, \omega)$ и соответствующие значения U как параметр кривых $R(U, \omega)$ должны удовлетворять соотношению /5/. Это означает, что в координатах $(U^2, \frac{1}{\omega^2})$ график $U(\omega)$ для каждого заданного значения R должен являться прямой линией согласно уравнению

$$\frac{U^2}{U_R^2} - 1 = \frac{1}{\omega^2 R^2 C^2}. \quad (5a)$$

Пример такого построения дан на рис. 10.

Критерием правильности сделанного предположения является то, насколько точно определенные точки ложатся на прямую, проходящую через точку $U^2=0, \frac{1}{\omega^2} = -R^2 C^2$. Из рис. 10 видно, что условие $R = R(U_R)$ можно принять, во всяком случае в качестве первого приближения.

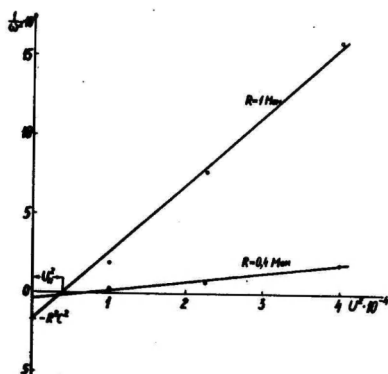


Рис. 10. Пример построения для нахождения зависимости $R(U_R)$.

По графикам типа, приведенного на рис. 10, легко определить значения U_R и получить в явном виде зависимость $R = R(U_R)$. Пример последней зависимости дан на рис. 11. Видно, что из-за отклонений точек от прямолинейности на рис. 10 появляется некоторая неточность в определении функции $R = R(U_R)$ и определение эмпирических формул для нее следует отложить до выполнения прецизионных измерений по изложенной методике в широком интервале частот и напряжений.

7. О физическом смысле параметров трехэлементного эквивалента ЭЛК

Выделенная трехэлементная схема /рис. 1в/ состоит из двух параллельных ветвей: RC - цепочка, которая включает нелинейный элемент R , и емкость C_I , величина которой мало зависит от параметров возбуждающего напряжения. Величина C_I приблизительно равна емкости ЭЛК, измеренной на малых сигналах и рассчитанной на основе эффективного значения

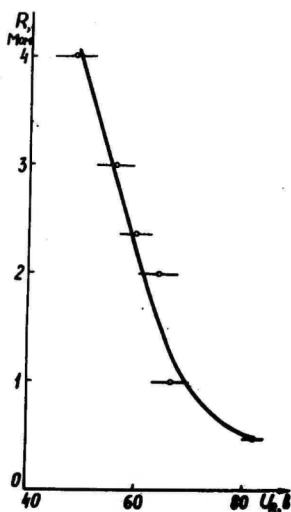


Рис. II. Зависимость эквивалентного сопротивления электролиминафора от непосредственно к нему приложенного напряжения.

диэлектрической проницаемости, определенного по теории гетерогенных систем [1 - 4].

С этими ветвями естественным образом сопоставляют два типа участков гетерогенного слоя ЭЛК: активных в смысле процессов, приводящих к свечению, и пассивных, в которых поле не превышает значительно своего среднего значения. Величина емкости C , которая включена последовательно с элементом, на котором происходит выделение энергии электрического поля, определяется, по всей вероятности, емкостью диэлектрических прослоек активных участков и барьерными емкостями зерен электролиминафора.

Так как C очень мало зависит от напряжения, то определяющей является емкость прослоек.

Интересной представляется оценка относительного объема активных областей. Для C и C_I имеем очевидное соотношение

$$C_1 = \frac{\epsilon^* S}{4 \pi d}, \quad (6a)$$

$$C = \frac{\epsilon S_1}{4 \pi d (1 - \gamma)}, \quad (6б)$$

где S и S_1 — площади, d и $d(1-\gamma)$ — толщины ЭЛК и активных областей соответственно. Толщина диэлектрических прослоек представляется здесь как в $1-\gamma$ раз уменьшенная общая толщина ЭЛК / γ — объемный коэффициент заполнения слоя люминофором/. Последнее точно для слоистой модели.

На основании выражений /6а,б/ имеем для отношения площадей активных и пассивных областей

$$\frac{S_1}{S} = \frac{\epsilon^* C (1-\gamma)}{\epsilon C_1}, \quad (7)$$

а для объемов

$$\frac{V_1}{V} = \frac{S_1 \gamma}{S}. \quad (7a)$$

Для образцов, характеристики которых представлены, имеем $\frac{V_1}{V} \cong 0,05$. Приведенная величина соответствует данным тех немногих работ, где приводилась подобная оценка: 0,04 — [14], 0,01–0,03 — [3], 0,01 — [15].

Некоторая неточность в определении $\frac{V_1}{V}$ вводится тем, что коэффициент заполнения γ для отдельных участков ЭЛ слоя может значительно отличаться от своей средней величины. В некоторых случаях может быть даже $\gamma_{\text{лок}} \cong 1$, что соответствует положению, когда зерна люминофора /или цепочки из зерен/ могут непосредственно замкнуть обкладки ЭЛК. В предыдущем рассмотрении такие цепочки были исключены. Как показывает эксперимент, в подавляющем большинстве случаев это вполне оправдано. Однако среди большого числа ЭЛК могут встречаться отдельные элементы, у которых эти замыкающие цепи играют решающую роль в полной проводимости. Такие ЭЛК, мало отличающиеся от остальных по яркости, отчетливо обнаруживаются при рассмотрении активного тока через них.

На рис. 12 представлен емкостно компенсированный ток через ЭЛК при приложении к нему синусоидального напряжения. Фактически это ток через цепочку RC /рис. 10/. На том же рис. 12 представлено напряжение, приложенное к ЭЛК. Как видно, кривые тока и напряжения сдвинуты по фазе относительно друг друга. Этот сдвиг обусловлен емкостью C . На рис. 13 представлены такие же кривые, но для ЭЛК, у которого имеются цепочки, непосредственно замыкающие обкладки.

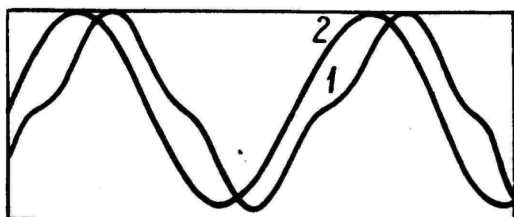


Рис. 12. Активный ток /кривая 1/ и приложенное напряжение /кривая 2/ для ЭЛК без закорачивающих цепочек.

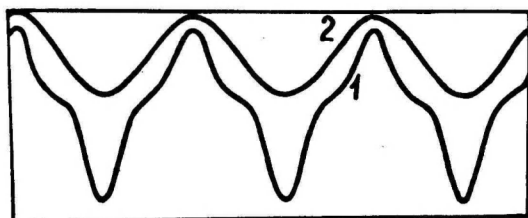


Рис. 13. Активный ток /кривая 2/ для ЭЛК, у которого имеются цепочки, непосредственно замыкающие обкладки.

Первое обстоятельство, отличающее эти ЭЛК от обычных, заключается в отсутствии сдвига фаз между кривыми тока и напряжения, то есть $C_T \rightarrow \infty$. Второе обстоятельство заключается в резком отличии величин активного тока у этих ЭЛК. Обычно у ЭЛК с замыкающими цепочками активный ток, при прочих равных условиях, более чем на порядок превышает активный ток через обычный ЭЛК. Иногда у таких ЭЛК наблюдается сильное различие в амплитудах волн тока различной полярности.

Природа этих цепочек сложна, поскольку объемная проводимость зерен электролюминофора недостаточно высока для создания больших токов. Это могут быть скорее каналы по поверхности люминофора с участием скоплений активных областей.

Во всяком случае ЭЛК такого характера четко различимы от основной массы ЭЛК, которые имеют сравнительно небольшой разброс по параметрам и полную качественную аналогию по электрическим и яркостным свойствам.

Для ЭЛК, состоящих из изолированных зерен /С имеет конечную величину/, время установления поля на емкости С можно оценить как временную постоянную ее заряда $\tau = RC$. По данным рис. 8, $C \cong 40$ пкф, R в типичных режимах возбуждения имеет порядок величины $I \text{ Мом}$, следовательно, $\tau \cong 4 \cdot 10^{-5}$ сек. Эта величина согласуется с временем установления поля, по данным работы [16] значение порядка 10^{-5} сек. Такое совпадение говорит в пользу предположения о том, что емкость С включает в себя барьерную емкость зерен.

8. Возможности применения трехэлементного эквивалента ЭЛК как нелинейного электронного прибора

На основе приведенного анализа оказалось возможным из числа многочисленных принципиально возможных эквивалентных схем ЭЛК выделить трехэлементную как такую, в которой емкостные элементы практически не зависят от напряжения и нелинейность сконцентрирована в одно активное сопротивление R .

Далее, на основе анализа зависимостей $R(U, \omega)$ удалось свести проблему описания нелинейности к нахождению лишь одной нелинейной зависимости $R(U_R)$, которая достаточно полно описывает поведение ЭЛК как нелинейного электронного прибора.

Такое существенное сокращение числа нелинейных зависимостей позволяет провести расчет сложных цепей, содержащих ЭЛК, стандартными методами нелинейных электрических цепей

[17]. Действительно, $R(U_R)$ является зависимостью величины нелинейного сопротивления от непосредственно приложенного к нему напряжения.

По известной $R(U_R)$ легко найти вольтамперную характеристику /ВАХ/ как функцию $(I_R = \frac{U_R}{R(U_R)}, U_R)$. ВАХ, найденная по предложенной выше методике, является ВАХ по первой гармонике, знание которой является основой ряда известных методов расчета [17].

Сведение проблемы нелинейности к одной характеристике позволяет построить несложную электромодель ЭЛК. В качестве модельного элемента R могут служить блоки нелинейности от одной функции, широко применяемые в аналого-вычислительной технике [18]. На такой модели легко получить электрические характеристики ЭЛК /вид волн тока, поглощенную мощность/ при возбуждении ЭЛК напряжением сложной формы.

В заключение следует заметить, что приведенное выше эквивалентное представление ЭЛК, являясь значительно более реальным, все-таки не дает полного представления о свойствах активной и реактивной компонент проводимости ЭЛК. Наиболее точно эти свойства могут быть изучены только с применением методики двойного моста, предложенной Я.А.Оксманом [19], по которой измерение ведется на высокой частоте и низком напряжении.

Л и т е р а т у р а

1. S. Roberts, J. Opt. Soc. Amer., 42, 850, 1952.
2. G.P. Katona, J. Electrochem. Soc., 109, 695, 1962.
3. Э.К.Тальвисте, Х.Я.Калдер, Ж.прикл.спект., 5, 751, 1966.
4. Э.К.Тальвисте, Э.Э.Тумм, Изв.вузов СССР, Физика, № 3, 12, 1968.
5. А.Н.Георгобиани, Е.Ю.Львова, М.В.Фок, Опт. и спектр., 13, 564, 1962.
6. А.Н.Георгобиани, Е.Ю.Львова, М.В.Фок, Опт. и спектр., 15, 266, 1963.
7. Я.А.Оксман, Опт. и спектр., 18, 148, 1965.
8. Ю.П.Чукова, Труды ФИАН СССР, 37, 149, 1966.

9. Ф.И.Коломойцев, В.М.Пилипенко, А.Я.Якунин, Известия АН СССР, сер. физ., 30, 1461, 1966.
10. Е.Ю.Львова, Труды ФИАН, 50, 3, 1970.
11. В.П.Васильченко, Л.Я.Уйбо, Опт. и спектр., 18, 341, 1965.
12. В.М.Пилипенко, А.Я.Якунин, Известия АН СССР, сер. физ., 30, 1454, 1966.
13. А.М.Фомина, сб.: Химия и технология люминофоров, изд. "Химия", Л., 1968, стр. 54.
14. В.Е.Орановский, З.А.Транезникова, Опт. и спектр., 5, 302, 1958.
15. I. Waymouth, F. Bitter, Phys. Rev., 103, 1584, 1956.
16. А.М.Бонч-Бруевич, О.Маренков, Опт. и спектр., 8, 855, 1960.
17. Л.А.Бессонов, Нелинейные электрические цепи, изд. "Высшая школа", 1964.
18. М.И.Константиновский, Малогабаритные аналоговые вычислители, изд. "Энергия", 1966.
19. Э.Е.Забловский, Я.А.Окман, ПТЭ, № I, 180, 1964, ФТТ, 6, 1930, 1964.

Electroluminescent Capacitor as a Nonlinear Electronic Device

V. Vassilchenko, E. Talviste

S u m m a r y

On the basis of an analysis of a number of simple equivalent schemes for an electroluminescent condenser (ELC) a three-element scheme has been established. This circuit scheme consists of two branches: the first - electrode capacitance of the ELC C_1 , the second - the RC-circuit, where R is the resistance of electroluminescent particles, C - the capacitance in the particle circuit. The capacitive elements of this scheme are independent of the amplitude U (up to 250 V) and the frequency (in the range of 100 + 20 000 cps) of the exci-

ting voltage (with an accuracy of about 5 per cent). The functions $R(U_R)$ (U_R - the voltage drop on the luminophor particles is derived from the functioning $R(U)$ and $R(\omega)$). The functions $R(U_R)$ is the only nonlinear characteristic of the whole system. This scheme serves as a simple equivalent of the ELC when the nonlinear circuits containing ELC have to be calculated or modelled.

Calculation according to the parameters of the three-element scheme yields the following characteristics for the ZnS - type electroluminophors: the volume of active regions - about 5 per cent, the field buildup time on the luminophor - $4 \cdot 10^{-5}$ sec.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

К.В.Реало, В.Е.Солодкин, Э.К.Тальвисте

Предлагается метод изучения диэлектрических характеристик высоконаполненных гетерогенных систем на конденсаторе с сжимаемым связующим диэлектриком и порошковым электролиминоформом в качестве наполнителя. Показано, что отклонение от линейности модельной системы с отношением диэлектрических проницаемостей связующего и наполнителя $\leq 2,5$ не превышает 8 %.

Введение

Диспергированием порошкообразного материала /наполнителя/ в связующий диэлектрик можно получить материалы с заданным комплексом физико-механических свойств [1]. Диэлектрические характеристики $/\epsilon, tg \delta/$ таких систем, где одна из компонент окружает равномерно распределенные в ней зерна наполнителя, так называемых матричных систем, исследованы во многих работах /см., например, [2-4]/. Получено множество формул, которые выведены при ряде допущений. Обычно считают, что полученные соотношения действительны лишь при небольших коэффициентах наполнения, когда зерна достаточно удалены друг от друга. В практике, часто приходится иметь дело с системами, где объем наполнителя составляет до 30-40 % от общего объема. Точность расчета таких систем по теории гетерогенных систем неизвестна. Поэтому нами предпринята попытка найти методику, позволяющую экспериментально определить отклонения параметров высоконаполненных систем от рассчитанных по существующей теории.

Т е о р и я

Общая схема подхода к описанию диэлектрических характеристик является следующей [4].

Пусть два вещества имеют диэлектрические проницаемости ϵ_1 /наполнитель/ и ϵ_2 /связующий диэлектрик/. Соответствующие коэффициенты наполнителя /объемные доли веществ/ χ_1 и χ_2 удовлетворяют соотношению

$$\chi_1 + \chi_2 = 1. \quad (1)$$

Электрическая индукция \bar{D} смеси рассматривается как усредненная на весь объем системы V :

$$\bar{D} = \frac{1}{V} \int_{(V)} D dv, \quad (2)$$

и также для компонент:

$$\bar{D}_1 = \frac{1}{V_1} \int_{(V_1)} D_1 dv, \quad (3a)$$

$$\bar{D}_2 = \frac{1}{V_2} \int_{(V_2)} D_2 dv. \quad (3b)$$

Следовательно:

$$\bar{D} = \frac{1}{V} \left[\int_{(V_1)} D_1 dv + \int_{(V_2)} D_2 dv \right] = \chi_1 \bar{D}_1 + \chi_2 \bar{D}_2. \quad (4)$$

Для напряженности поля аналогично

$$\bar{E} = \chi_1 \bar{E}_1 + \chi_2 \bar{E}_2. \quad (5)$$

Эффективную диэлектрическую проницаемость системы ϵ определим как

$$\epsilon = \frac{\bar{D}}{\bar{E}}. \quad (6)$$

На основе (1), (4) и (5) имеем общее соотношение для

матричной системы

$$\varepsilon = \varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \chi_1 f_1, \quad (7)$$

где

$$f_1 = \frac{\bar{E}_1}{E}, \quad (8)$$

/ E - напряженность приложенного поля/.

Уравнение (7) и выведенные на его основе частные формулы [4,5] являются линейными по коэффициенту заполнения χ_1 . Линейность по χ_1 заложена в основу теории и свидетельствует о том, что взаимное влияние зерен не учитывается.

Средняя напряженность поля \bar{E}_1 внутри зерна зависит от его формы и диэлектрической проницаемости, а также от эффективной диэлектрической проницаемости ε^* среды вокруг зерна. Чаще всего считают, что

$$\varepsilon^* = \varepsilon_2, \quad (9)$$

что верно при малых χ_1 . Часто применяемая формула Клаузиуса-Мосотти-Лорентца-Лоренца¹ относится к данному типу.

Простейшим методом можно учесть влияние остальной массы наполнителя на данное зерно, взамен (9) принять

$$\varepsilon^* = \varepsilon, \quad (10)$$

то есть эффективной проницаемости системы. Наконец, можно использовать некоторое значение ε^* , лежащее между ε и ε_2 [2]. Это позволяет сохранить схему расчета, но некоторые параметры системы принимают при этом "эффективные" значения. Для отдельно взятой системы невозможно определить, насколько эти значения отличаются от действительных.

В любом случае проблема сводится к определению напряжен-

¹ В работах по электролюминесценции эта формула иногда называется "формулой Робертса", по-видимому, по работе [6], где она была впервые применена к анализу электролюминесцентных систем.

ности поля в зернах, помещенных в однородное поле. Решения получены для зерен эллипсоидальной формы. В случае шара, например, имеем известное

$$f_1 = \frac{3\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}. \quad (II)$$

В случае частицы, форма которой существенно отличается от шаровидной, приходится опять-таки ввести некоторые эффективные размеры и форму, подбираемые в соответствии с экспериментальными данными [7].

Все известные формулы основаны на значениях f_1 , полученных для одной частицы. Можно предложить метод учета взаимодействия частиц на основе фактора f_1 , выведенного для системы двух частиц. Рассмотрим случай двух шаровидных частиц одинакового диаметра d_0 , /рис. I/, центры которых расположены на расстоянии d . Ось системы параллельна линиям внешнего однородного поля \vec{E} . Каждый шар в отдельности имеет поляризацию

$$\vec{P} = \frac{3(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} \vec{E}, \quad (I2)$$

чему соответствует напряженность поля:

$$\begin{aligned} \text{вне шара:} \quad \vec{E}_e &= \frac{d_0^3 (3\vec{P}\vec{r} \cdot \vec{r} - r^2\vec{P})}{24\varepsilon_1 r^5}, \\ \text{внутри шара:} \quad \vec{E}_i &= \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_1}, \end{aligned} \quad (I3)$$

где \vec{r} - радиус - вектор точки пространства вне шара.

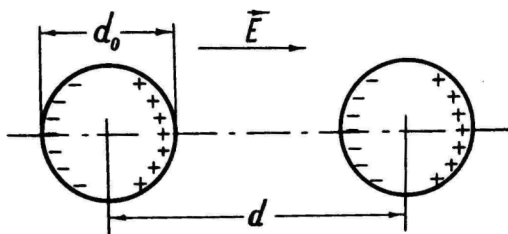


Рис. I. Расположение взаимодействующих частиц во внешнем поле.

Взаимодействие рассматриваем как влияние поля вне данного шара \vec{E}'_2 на поляризацию \vec{P}'' второго. Изменению \vec{P}'' второго шара соответствует изменение \vec{E}''_2 , которое в свою очередь вызывает изменение поляризации первого шара и т.д.

В результате бесконечного ряда таких влияний имеем:

$$P'_1 = \frac{3\epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2 - \frac{1}{4}\left(\frac{d_0}{a}\right)^3(\epsilon_1 - \epsilon_2)}. \quad (14)$$

При $d \rightarrow \infty$ формула (14) переходит в (II).

Член, характеризующий парные взаимодействия включений в слое, обратно пропорционален кубу расстояния, т.е. является резкой функцией расстояния. На основе этого возможно и следующее приближение. Учитываем только те включения, которые расположены на минимально возможном расстоянии $d = d_0$ /контактирующие частицы/. Число контактирующих частиц можно определить и оценить по статистическим соображениям. Так, в работе [8] применена следующая формула для доли q контактирующих частиц от их общего количества:

$$q = 1 - \exp(-8\gamma_1). \quad (15)$$

Тогда для системы

$$f_{1c} = f'_1 \Big|_{d=d_0} \cdot q + f_1(1-q). \quad (16)$$

В любом случае взаимодействия зерен имеем для f_1 выражение, нелинейное относительно γ_1 . Таким образом, нелинейность характеристики $f_1(\gamma_1)$ может служить критерием применимости линейного варианта теории и мерой его точности.

Экспериментальная методика

Для сравнения теории с опытом необходимо иметь информацию о величине напряженности поля в пределах одной из компонент, например, в зернах наполнителя. Весьма удобным индикатором могут служить электролюминесцирующие порошки. Яркость электролюминесценции является очень чувствительным индикато-

ром напряженности поля в зернах люминофора. Однако зависимость яркости от напряженности нелинейна и вклад отдельных факторов в нее далеко не ясен. Поэтому следует работать в условиях, когда яркость, а следовательно и поле внутри зерен, постоянны. Поэтому целесообразно варьировать коэффициент наполнения χ_1 . Обычная методика изготовления ряда электролюминесцентных слоев с заданными значениями χ_1 и определения их абсолютных яркостей [8] связана с известными трудностями и недостаточно точна.

Применяемая нами методика основана на использовании слоя, где пространственная матрица расположения зерен образована "рыхлой" полимерной связкой. Промежуточное пространство заполнено диэлектрической жидкостью. Слой помещается в плоский измерительный конденсатор, одна из обкладок которого подвижна. По мере плавного уменьшения межэлектродного расстояния конденсатора содержание жидкости в рабочей области слоя уменьшается — жидкость выдавливается из межэлектродного промежутка. Матрица зерен сжимается в направлении силовых линий электрического поля в конденсаторе. В поперечном направлении смещения зерен незначительны, так как они удерживаются полимерной связкой. Таким образом осуществляется одностороннее сжатие матричной системы без нарушения ее структуры, что равносильно увеличению коэффициента наполнения слоя люминофором. Таким образом реализуется последовательность систем с плавно меняющимся коэффициентом наполнения в одной и той же измерительной ячейке, что значительно повышает точность метода.

Трудность заключается в подборе диэлектрика, в котором зерна люминофора не оседают. Нами разработаны для этой цели связующие с увеличенной вязкостью, которые состоят из жидкого диэлектрика и структурирующего агента, имеющие близкие показатели преломления.

Получение связующих с увеличенной вязкостью осуществлялось путем диспергирования структурирующего агента (аэросил-380) в выбранной жидкости в бисерной мельнице емкостью

100 мл в течение 40 минут. Затем система подвергалась вакуумированию при комнатной температуре для удаления пузырьков воздуха. Концентрация аэросила подбиралась таким образом, чтобы после длительного отстаивания в готовой системе не происходило отделение жидкости. Связующие совершенно прозрачны в слоях до нескольких миллиметров. Диэлектрические характеристики примененной системы приведены на рис. 2.

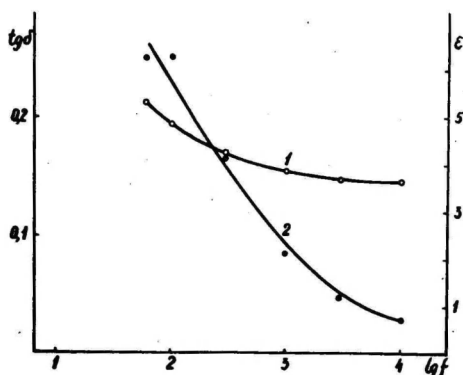


Рис. 2. Зависимость диэлектрических характеристик связующего от частоты. 1 - ϵ , 2 - $\text{tg } \delta$.

Порошковый электролюминофор 3Л-510 М вводился перемешиванием определенных количеств люминофора и связующего до получения однородного распределения зерен в системе. Использовалась фракция люминофора с диаметром зерен $d = 10$ мкм, выделенная методом осаждения. Полученная система устойчива: зерна находятся в своих взвешенных положениях неограниченно длительное время. Система помещалась в измерительную ячейку. Одна из обкладок конденсатора прозрачная /слой SnO_2 на стекле/, вторая - подвижная, смещение которой можно зафиксировать через 0,5 мкм. Свечение электролюминесценции возбуждалось переменным напряжением U частотой в 400 гц при комнатной температуре и регистрировалось фотоумножителем ФЭУ-38. Для исключения влияния краевых эффектов регистрировалось свечение только от центральной области измерительного конденсатора через проз-

рачную обкладку и диафрагму, площадь отверстия которой вдвое меньше площади обкладок. Установка подробнее описана в [9].

Смещением подвижного электрода система сжимается в направлении электрического поля. Поддерживая яркость электролюминесценции постоянной, фиксируется зависимость напряжения U от межэлектродного расстояния конденсатора. Типичные результаты в виде равнояркостных линий приведены на рис. 3, 4.

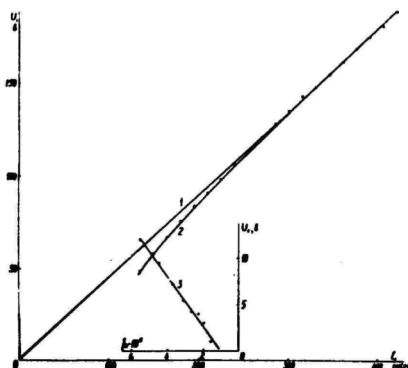


Рис. 3. Равнояркостная линия системы $\gamma_{10}=0,022$.
1-касательная, 2-расчетная кривая/точки-эксперимент/, 3-зависимость нелинейной части от толщины.

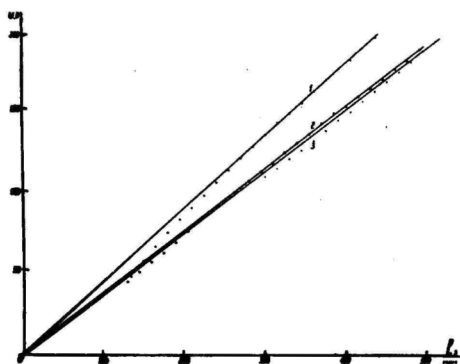


Рис. 4. Равнояркостные линии систем с различными коэффициентами наполнения.
1 - $\gamma_{10}=0,022$,
2 - $\gamma_{10}=0,045$,
3 - $\gamma_{10}=0,13$.

Обсуждение результатов

Проверено, что равнояркостные линии прямые, если взаимное расположение зерен в конденсаторе с подвижным электродом строго фиксированное [9]. В данном случае матрица системы сжимается так, что все расстояния между зернами в направлении электрического поля уменьшаются пропорционально смещению верхнего электрода, то есть

$$d = \alpha \ell. \quad (17)$$

Соответственно увеличивается и коэффициент заполнения системы от начального γ_{IO} до некоторого конечного γ_{II} . Для системы, приведенной на рис. 3, $\gamma_{IO} = 0,022$, $\gamma_{II} = 0,065$. Видно /рис.3,4/, что при этом проявляется нелинейность равнояркостных линий.

Принимаем за основу количественной оценки нелинейности модель двух зерен и соответствующее ей выражение для γ /формула (14)/. Принимая это условие (9), мы сможем получить все необходимые выражения для нашей системы. Для равнояркостной линии имеем уравнение:

$$U = A\ell - \frac{B}{\ell^2}, \quad (18a)$$

где

$$A = \frac{\epsilon_1 + 2\epsilon_2}{3\epsilon_2} E^*, \quad (18b)$$

$$B = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{12\epsilon_2} \cdot \frac{d_0^3}{\alpha} E^*,$$

где E^* — напряженность поля в люминофоре.

Формулы (18) содержат два параметра E^* и α , подлежащие определению по равнояркостным линиям.

Значение E^* дается наклоном линии при больших ℓ , то есть касательной 1 на рис. 3. Разностью ординат касательной и равнояркостной линии 2 /рис. 3/ дается значение нелинейного члена в уравнении (18a). В координатах $U; \frac{1}{\ell^2}$ нелинейная часть изображается прямой линией 3 /на рис. 3/. По

наклону последней определяется α . В данном случае мы получили $\alpha=0,06$. Для минимального расстояния зерен по рис.3 имеем согласно соотношению /17/ $d_{\min}=8,1$ мкм. Имея в виду, что это эффективное значение и зерна имеют разброс по диаметру, можно условие $d_{\min} \approx d_0$ считать удовлетворительно выполненным. Это свидетельствует о том, что смещение зерен в направлении поперек линий поля в нашей системе при использованных степенях сжатия небольшое. Хорошее соблюдение квадратичной зависимости для нелинейного члена /рис.3/ говорит и о том, что в данной системе принятая модель является вполне приемлемой.

В качестве меры нелинейности можно принять отношение нелинейного и линейного членов в (18а), то есть величину

$$q = \frac{1}{4} \cdot \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \cdot \left(\frac{d_0}{\alpha l} \right)^3. \quad (19a)$$

Для верхнего предела q имеем

$$q_{\max} = \frac{1}{4} \cdot \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2},$$

так как $\alpha l > d_0$. q_{\max} определяется только диэлектрическими проницаемостями материалов и оказывается тем больше, чем больше проницаемости связующего и наполнителя отличаются друг от друга.

В нашем случае $q_{\max}=0,08$.

Представляет интерес исследование поведения матричных систем с еще большим коэффициентом наполнения. На рис. 4 приведены равнояркостные линии с $\gamma_{10}=0,022$ /кривая 1/, $\gamma_{10}=0,045$ /кривая 2/ и $\gamma_{10}=0,13$ /кривая 3/. Оказывается, что при более высоких наполнениях нелинейность проявляется более слабо. Этот, на первый взгляд, неожиданный результат можно понять, если иметь в виду, что при больших γ_1 условие $\epsilon^* = \epsilon_2$ является плохим приближением и более правильным является $\epsilon^* = \epsilon$. Это равносильно увеличению ϵ_2 в выражении для q /формула 19/, откуда следует, что нелинейность действительно должна уменьшаться. Заменой условия (9) условием (10) можно аналогичным путем получить количественные соотношения и для случая повышенных коэффициентов на-

полнения.

Ввиду громоздкости мы их не приводим, поскольку они не содержат качественно новых моментов.

В ы в о д ы

Разработан метод изучения высоконаполненных гетерогенных систем на конденсаторе со сжимаемым связующим диэлектриком и порошковым электролюминофором в качестве наполнителя.

Разработаны связующие диэлектрики с увеличенной вязкостью, позволяющие получить устойчивые во времени гетерогенные системы, коэффициент наполнения которых можно подвергать плавному изменению до трехкратной величины по сравнению с начальной без нарушения структуры системы.

На основе модели двух шаров получены выражения для диэлектрических характеристик системы взаимодействующих включений в гетерогенной системе.

Сравнение теории с экспериментом показывает, что в случае отношения диэлектрических проницаемостей наполнителя и связующего $\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \leq 2,5$ максимальная нелинейность не превышает 8 %. С увеличением коэффициента наполнения нелинейность заметно уменьшается.

При больших коэффициентах наполнения следует применять формулы теории гетерогенных систем, основанные на условии $\epsilon^* = \epsilon$.

Развитая методика позволяет оценить погрешность расчета гетерогенных систем с коэффициентом наполнения по объему до $0,2 + 0,3$ на основе существующей линейной теории.

Авторы выражают благодарность М.П.Пересветовой за участие в изготовлении структурированных связующих и Т.Саксу за помощь при выводе и анализе формул модели взаимодействующих частиц.

Л и т е р а т у р а

1. Поверхностные явления в полимерах. Под ред. Ю.С.Липатова, изд. "Наукова думка", Киев, 1970.
2. D.A.G. Bruggeman, Ann. Phys., 24, 636, 1935.
3. В.И.Оделевский, ЖТФ, 21, 667, 1951.
4. J.A. Reynolds, J.M. Hough, Proc. Phys. Soc., 70, 769, 1957.
5. Э.К.Тальвисте, Э.Э.Тумм, Изв.вузов СССР, Физика, № 3, 12, 1968.
6. S. Roberts, J. Opt. Soc. Amer., 42, 850, 1952.
7. G.P. de Loor, Appl. Sci. Res., 3, 479, 1954.
8. A.T. Halpin, P. Goldberg, J. Electrochem. Soc., 108, 1028, 1961.
9. К.В.Реало, Э.К.Тальвисте, А.А.Таммик, М.В.Фок, Ученые записки ТГУ, вып. 271, Тарту, 1971, стр. 15.

Dielectric Characteristics of Highly Filled Heterogeneous Systems

K. Realo, V. Solodkin, E. Talviste

S u m m a r y

A method is proposed for the investigation of the dielectric characteristics (DC) of heterogeneous systems, using compressible binding dielectrics and powdered electroluminophors as a filling material. Binding dielectrics of enhanced viscosity have been devised which permit one to obtain stable heterogeneous systems whose filling coefficient is able to undergo a threefold alteration in comparison with the initial value without any disturbance of the structure of the system. The DC for the model of a heterogeneous system has been calculated, taking into consideration paired interactions between particles. A comparison between the theory and the experiment shows that in the case of $\epsilon_1/\epsilon_2 \leq 2,5$ (ϵ_2, ϵ_1 - the dielectric constants of

the binder and of the filling material) the nonlinearity of the DC does not exceed 8 per cent. The method permits one to estimate the nonlinearity of the DC for heterogeneous systems with a volume fraction up to 0.3.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

Э.К.Тальвисте

Для эффективной диэлектрической проницаемости $\varepsilon = \Phi(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \gamma_1)$ двухкомпонентных систем как функции от проницаемостей этих веществ $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ и объемной доли γ_1 одного вещества имеется множество выражений [1]. Для каждого конкретного случая следует подобрать выражение, которое является наилучшим приближением. Так, например, установлено, что для электролюминесцентных конденсаторов можно применять $\varepsilon = \Phi_1(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \gamma_1)$, где вид функции Φ_1 дается соотношением

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_2}{\varepsilon + 2\varepsilon_2} = \gamma_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}, \quad (1)$$

(так называемая формула Клаузиуса-Мосотти-Лорентца-Лоренца) [2,3] или же $\varepsilon = \Phi_2(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \gamma_1)$, где Φ_2 определяется выражением

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} = (1 - \gamma_1) \sqrt[3]{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_2}} \quad (2)$$

(формула Брегмана) [4].

Для системы с высоким коэффициентом заполнения ($\gamma_1 > 0,2$) лучшим приближением являются либо формула (2), либо же формула Бетчера [5]:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_2}{3\varepsilon} = \gamma_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon}. \quad (3)$$

Эти формулы выведены из предположения, что диэлектрическая проницаемость среды вокруг включений одной из компонент равна проницаемости системы [6].

Часто возникает необходимость в определении диэлектрических потерь подобных систем. Одна из возможностей такого

определения заключается в том, что все величины ε_k считаются комплексными:

$$\varepsilon_k = \varepsilon'_k - i\varepsilon''_k. \quad (4)$$

Применительно к Φ_1 (формула (I)) было проведено разделение действительной и мнимой частей [7,8] и получены все необходимые расчетные формулы. При этом оказалось [8], что простейшие системы (слоистая и матричная) описываются соотношениями, аналогичными соотношениям типа Дебая для однородного диэлектрика с одним временем релаксации:

$$\varepsilon' = \varepsilon'_\infty + \frac{\varepsilon'_0 - \varepsilon'_\infty}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (5)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_0 + \frac{(\varepsilon'_0 - \varepsilon'_\infty)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (6)$$

Индексы "0" и " ∞ " относятся к значениям величин соответственно при предельно низких и высоких частотах (ω - круговая частота).

Величины ε'_0 , ε'_∞ , ε''_0 и τ являются функциями параметров компонент (ε'_k , ε''_k и γ_k , где $k=1,2$).

При этом:

$$\varepsilon'_\infty = \Phi_1(\varepsilon'_1, \varepsilon'_2, \gamma_1). \quad (7)$$

Соотношение (7) является следствием того, что при конечной активной проводимости (σ_k) компонент величины

$$\varepsilon''_k = \frac{\sigma_k}{\omega} \quad (8)$$

стремятся к нулю при $\omega \rightarrow \infty$.

Для ε''_0 получаем выражение:

$$\varepsilon''_0 = \Phi_1(\varepsilon''_1, \varepsilon''_2, \gamma_1). \quad (9)$$

Последнее соотношение также следует непосредственно

из (7) по общей аналогии между токовой задачей и задачей электростатики при наличии сред.

Отыскать зависимости для ϵ'_0 и τ по виду функции Φ не представляется возможным. Непосредственная же подстановка комплексного аргумента возможна только в случае функций Φ , линейных по ϵ . В случае нелинейных по ϵ функций Φ мы приходим к физически неразумным результатам.

Сущность процессов, подлежащих описанию, заключается в распределении напряженности поля между компонентами гетерогенной системы. На постоянном токе это происходит в соответствии с проводимостями компонент ϵ_k , на высоких частотах — согласно диэлектрическим проницаемостям ϵ_k . В области частот $\omega \approx \frac{1}{\tau}$ происходит перераспределение поля. Такое поведение можно моделировать четырехэлементной (согласно числу параметров в формулах (5) и (6)) эквивалентной схемой (рис. I). Легко убедиться, что частотная зависимость активной и реактивной составляющих проводимости схемы (рис. I) подчиняется соотношениям (5) и (6).

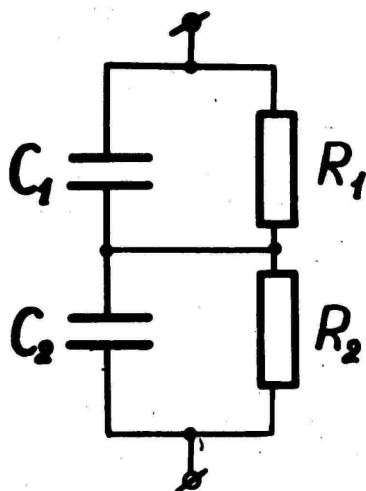


Рис. I. Эквивалентная схема гетерогенной системы с потерями типа Максвелла-Вагнера.

В продолжение выявленной аналогии считаем, что соотношения для временных постоянных, действительных для схемы (рис. I), являются общими для гетерогенных систем независимо от конкретного вида функции Φ .

Эти соотношения имеют вид:

$$\tau \hat{\tau} = \tau_1 \tau_2, \quad (10)$$

$$\tau_0 + \hat{\tau} = \tau_1 + \tau_2. \quad (11)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$\tau_k = \frac{\varepsilon'_k}{\omega \varepsilon_k}, \quad (k=1,2), \quad (12)$$

$$\hat{\tau} = \frac{\varepsilon'_\infty}{\omega \varepsilon_0}, \quad (13)$$

$$\tau_0 = \frac{\varepsilon'_0}{\omega \varepsilon_0}. \quad (14)$$

Учитывая, что для ε'_∞ и ε'_0 общие выражения существуют (уравнения (7) и (9)), мы можем на основе соотношений (10) - (14) вычислить все интересующие нас параметры и получить параметры дебаевских кривых (5) и (6) при любом виде функции Φ . После этого возможно получение явного выражения для напряженности поля E_I в пределах данной компоненты на основе общего соотношения [1]:

$$\frac{E_1}{E} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \gamma_1}, \quad (15)$$

где E - напряженность поля, приложенного к системе.

Выполнимость условий "τ - формализма" (10) и (11) легко проверить для единственной системы, допускающей точное решение, - для сложной модели [8]. Для других систем такая проверка не осуществима и окончательный ответ может быть получен при сравнении теории с экспериментом.

Л и т е р а т у р а

1. J.A.Reynolds, J.M.Hough, Proc.Phys.Soc., 70, 769, 1957.
2. S. Roberts, J. Opt. Soc. Amer., 42, 850, 1952.
3. J.Tanaka, D.Berg, J.Electrochem.Soc., 110, 580, 1963.
4. T. Matsuo, Оуџ Buturi, 31, 702, 1962.
5. C.J.F. Böttcher, Rec. Trav. Chim., 64, 47, 1945.
6. К.В.Реало, В.Е.Солодкин, Э.К.Тальвисте, Наст.сборник, стр. 67.
7. G.P. Katona, J. Electrochem.Soc., 109, 695, 1962.
8. Э.К.Тальвисте, Э.Э.Туми, Известия вузов СССР, Физика, 3, 12, 1968.

Dielectric Losses in Heterogeneous Systems

E. Talviste

S u m m a r y

On the basis of a two-layer model generalized formulas are given for the time constant of the Maxwellian type of relaxation. By means of the formulas proposed it is possible to calculate the dielectric losses of any heterogeneous system of dielectric materials having an arbitrary form of the function $\epsilon = \Phi(\epsilon_1, \epsilon_2, \gamma_1)$, where ϵ - is the complex dielectric permeability of the system, ϵ_1, ϵ_2 - the same for each component, γ_1 - the volume fraction of one of the components.

СВЕЧЕНИЕ ДЛЯ ОСВОБОЖДЕНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КВАНТОВ
ИНФРАКРАСНОГО СВЕТА ДЫРОК ИЗ ИОНИЗОВАННЫХ ЦЕНТРОВ
СВЕЧЕНИЯ В ZnS -ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРАХ

В.П.Васильченко, К.-С.К.Ребане

В работе [1], основываясь на общепринятых предположениях, нами было получено выражение для описания главного пика волны яркости при электролюминесценции:

$$B = \beta N^- \left(n_0 \exp(-\omega t - \int_0^t \beta N^- dt) \right). \quad (1)$$

- Здесь B - мгновенная интенсивность свечения,
 N^- - концентрация электронов в зоне проводимости,
 β - вероятность рекомбинации свободного электрона с ионизованным центром свечения,
 n_0 - концентрация центров свечения, ионизованных в предыдущий полупериод возбуждающего напряжения (двухстадийная модель электролюминесценции),
 t - время,
 ω - вероятность термического освобождения дырки с ионизованного центра свечения.

Следует отметить, что под символом ω можно подразумевать не только вероятность термического освобождения дырки из ионизованного центра свечения, а вообще суммарную вероятность освобождения под действием всех тушащих факторов, в том числе под действием инфракрасного (ИК) света / подробнее см. [2],/ т.е.

$$\omega = \omega_0 \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) + k_1 I_{\text{ИК}}, \quad (2)$$

где ω_0 - постоянная,
 ξ_0 - энергетическая глубина центра свечения над валентной зоной,
 K_1 - постоянная, имеющая смысл поперечного сечения для освобождения под действием квантов ИК света дырок из ионизованных центров свечения,
 $I_{\text{ИК}}$ - интенсивность ИК света,
 T - абсолютная температура.

Часто выражение (I), взятое в скобки, фактически описывает уменьшение количества центров свечения, ионизованных в предыдущий полупериод, за счет рекомбинации со свободными электронами и за счет тушащих факторов.

Если при слабом уровне электровозбуждения /низкое напряжение или малая частота/ включить сильный ИК свет так, что будет выполняться условие

$$\omega t \gg \beta \int_0^t N^- dt, \quad (3)$$

то запасенная светосумма (n_0), как это и следует из выражения (I), спадает по экспоненте. Если же этот спад к тому же происходит за время значительно меньшее полупериода возбуждающего напряжения, то и яркость свечения также спадает по экспоненте, поскольку электрическое поле за этот промежуток времени существенно не изменяется и, следовательно, со своей стороны не вносит искажения в ход процесса, т.е. предполагается, что $N^- \approx \text{const.}$

Такой опыт был сделан, и результат его представлен на рис. I. ЭЛК возбуждался пилообразным напряжением амплитудой 200 в и с длительностью нарастания пилы 2 сек. В момент достижения максимума волны яркости включался инфракрасный свет достаточно большой интенсивности. Развертка осциллографа, на котором наблюдалось свечение, включалась одновременно с ИК светом. К сожалению, слабый уровень свечения при таком режиме возбуждения обусловил сильный шумовой фон, тем не менее это не мешает убедиться в том, что полученная кривая действительно суть экспонента.

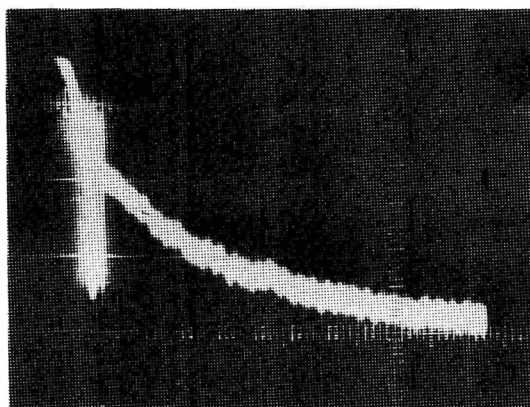


Рис. 1. Затухание свечения электролюминесценции под действием сильного ИК света.

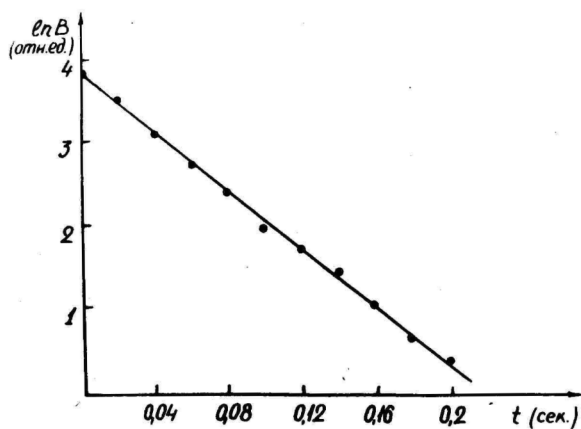


Рис. 2. Затухание свечения электролюминесценции под действием сильного ИК света в полулогарифмических координатах.

На рисунке 2 кривая затухания свечения представлена в полулогарифмических координатах. Как видно, экспериментально полученные точки с достаточно высокой точностью укладываются на прямую.

Отметим, что время, в течение которого происходило затухание свечения под действием инфракрасного света (участок, изображенный на рис. 1), составляет приблизительно 0,2 сек. Учитывая, что инфракрасная подсветка включалась в момент прохождения волны яркости через максимум, можно с достаточной уверенностью считать, что за указанное время яркость свечения под действием электрического поля существенно не изменялась, и тем самым искажение кривой затухания со стороны поля незначительно. Т.е. можно рассматривать процесс свечения квазистационарным, а роль электрического поля сводится к своеобразному "зонду", с помощью которого "прощупывается" концентрация дырок на центрах свечения.

Описанное явление - экспоненциальный спад светосуммы под действием ИК света - можно использовать для экспериментального определения величины поперечного сечения для освобождения под действием ИК излучения дырок из ионизованных центров свечения.

Действительно, представив полученный результат в полугарифмических координатах (рис.2) и определив наклон прямой, можно получить значение величины w (формула 1 + условие 3). Пренебрегая в формуле (2) членом, описывающим термическое освобождение дырок из ионизованных центров свечения, получим следующее выражение:

$$w = k_1 I_{ИК}, \quad (4)$$

из которого, зная величину интенсивности ИК света, легко определяется k_1 .

Известно, что цинксulfидные фосфоры, активированные медью, тушатся, имея в возбужденном состоянии дополнительное поглощение в двух широких спектральных областях с максимумами около 800 и 1300 нм [3,4,5]. Цветовая температура источника ИК света составляла 2900°К. Доля ИК излучения, соответствующего указанному интервалу, составляет $\approx 40\%$ от общего излучения. С учетом геометрических параметров

установки, отражения и поглощения света в линзах и оконках получаем для I значение, примерно равное $0,3 \text{ дж/см}^2 \text{сек}$ или $1,5 \cdot 10^{18} \text{ квантов/см}^2 \text{сек}$.

Экспериментально полученное значение w составляет около 16 сек^{-1} .

Отсюда: $k_I \approx 3 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2/\text{квант}$.

Данная величина совпадает по порядку величины со значением, полученным в работе [6], и примерно на порядок отличается от значения, полученного в работе [7].

Здесь уместно заметить, что основным источником погрешности измерения в нашем случае явилась оценка интенсивности ИК света, в то время как в работе [7], кроме этой неточности, вводятся малооправданные условия равенства поперечных сечений для освобождения электронов из центров захвата и дырок из ионизованных центров свечения, а также равенство концентраций электронных центров захвата и центров свечения.

Л и т е р а т у р а

1. В.Васильченко, К.-С.Ребане, Труды ИФА АН ЭССР, № 38, II7, 1971.
2. М.В.Фок, Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров, изд. "Наука", М., 1964.
3. P. Lenard, F. Schmidt, E. Tamaschek, Hand. Exper. phys., 2, 23, 1928.
4. К.-С.Ребане, Труды ИФА АН ЭССР, № 4, 81, 1956.
5. M. Melamed, Journ. Electrochem. Soc. 97, 33, 1950.
6. Р.Чиковани, Исследование локальных уравнений в некоторых полупроводниковых кристаллах. Автореферат диссертации на соискание уч.степени канд.физ.-мат.наук, Тбилиси, 1970.
7. А.Георгибониани, Ю.Пензин, Опт. и спектр. Сб.статей. I, 321, 1963.

Cross Section for Delocalization.
of Holes from Ionized Luminescence Centres by
Infrared Irradiation

V. Vassilchenko, K.-S. Rebane

S u m m a r y

This paper describes a new method for the determination of the cross-section for the delocalization of holes from ionized luminescence centres by infrared irradiation. The cross-section value for Cu^+ centres of ZnS-Cu electroluminescence powder was calculated from the electroluminescence light relaxation curves which were measured at the time of strong infrared irradiation and yielded the result $k_1 = 3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК СЕЛЕНИДА ЦИНКА

Б.Л.Мейлер И.Ф.Тигане

Методами электронной микроскопии и электронографии исследовались начальные стадии образования эпитаксиальных пленок $ZnSe$ на $NaCl$. На основе концентрации частиц на подложке вычислялась средняя длина миграции, энергия активации поверхностной диффузии и время свободного пробега молекул $ZnSe$ на $NaCl$.

1. Введение

Данная работа является продолжением цикла исследований образования и роста эпитаксиальных пленок соединений $A^{II}B^{VI}$, проводимых в лаборатории электролюминесценции и полупроводников ТГУ. Целью данной работы было выяснение механизма роста тонких пленок $ZnSe$ на $NaCl$ и энергетических параметров этого процесса. Для этого методами электронной микроскопии и электронографии исследовались начальные стадии образования пленок, т.к. именно они определяют основные структурные свойства.

Исследуемые пленки селенида цинка получались методом вакуумной конденсации исходного материала марки "для люминофоров" в вакууме порядка $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст. на плоскость /100/ монокристалла $NaCl$. Под вакуумным колпаком было смонтировано устройство для раскалывания кристаллов в вакууме, нагревательная печь и специальный испаритель для испарения $ZnSe$, описанные в одной из предыдущих работ [1].

Напыление проводилось при двух скоростях испарения: 3,7 и 7 Å/сек. Перед напылением исходный порошок $ZnSe$ прогревался в вакууме в течение 15-20 мин при температуре около $1000^{\circ}C$. Скалывание монокристалла $NaCl$ проводилось непо-

средственно в парах $ZnSe$, поэтому можно считать, что в начальный момент осаждение происходило на чистую подложку. Температура подложки варьировалась в опытах от 100 до 340°C, толщина слоев 40-200 Å. Препараты исследовались на просвет в электронном микроскопе ЭМ-5 при увеличении в 20000 раз, структура пленок - методом дифракции электронов на прохождение.

2. Общая картина роста

Анализ электронно-микроскопических и дифракционных снимков показал, что с ростом температуры подложки T_{Π} характер пленок значительно меняется.

При низких T_{Π} /100-140°C/ пленка находится в начальной стадии роста из пластинообразных коагулированных частиц неправильной формы /рис.1а/. Электронограммы таких пленок показывают /рис.1б/, что частицы, образующие пленку, состоят из кристалликов кубической фазы с основной ориентацией $100/_{ZnSe} \parallel 100/_{NaCl}$. Об этом говорит как симметрия электронограмм, так и то, что наиболее интенсивными являются отражения от плоскостей $\{220\}$.

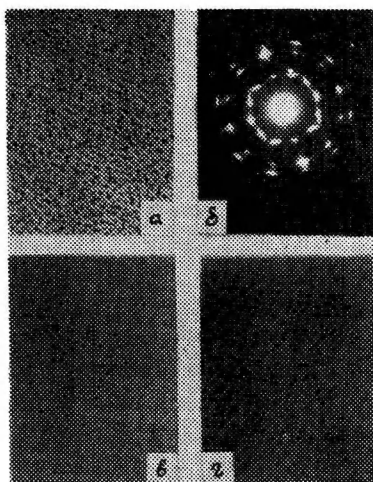


Рис. 1. Электронно-микроскопические и дифракционные снимки характерных этапов образования слоев $ZnSe$.

Значительно более слабы рефлексы от плоскостей $/III/$ и $/3II/$. По-видимому, эти отражения можно связать с наличием ориентации $/2II/_{ZnSe} \parallel /100/_{NaCl}$ [2]. С повышением температуры подложки первоначальные частицы разрушаются и при $T_{\text{п}}=150-200^{\circ}\text{C}$ за счет их вырастают каплеобразные кристаллики /рис. Iв/, концентрация которых существенно выше. Одновременно происходит улучшение ориентации. При $T_{\text{п}} > 200^{\circ}\text{C}$ продолжается упорядочение, рефлексы от ориентации $/2II/_{ZnSe} \parallel /100/_{NaCl}$ почти исчезают, проявляясь только в более толстых пленках. Хорошо становится заметной параллельная друг другу /рядами/ ориентация /рис. Iг/. Поэтому естественно считать температуру $T_{\text{п}}=200^{\circ}\text{C}$ переходной температурой эпитаксиального роста.

По электронно-микроскопическим снимкам путем подсчета была определена концентрация зародышей кристалликов при различных температурах подложки. Эта зависимость приведена на рис. 2. Из графиков видно, что для обеих скоростей испарения зависимость имеет резкий максимум при $T_{\text{п}}=200^{\circ}\text{C}$. При $100 < T_{\text{п}} < 200^{\circ}\text{C}$ концентрация частиц быстро возрастает, причем скорость возрастания больше для скорости испарения $\omega = 3,7 \text{ \AA/сек.}$ Увеличение числа частиц связано с тем, что крупные первоначальные пластинкообразные частицы при повышении температуры подложки разрушаются в процессе достижения минимума поверхностной энергии, причем он сопровождается постепенной коалесценцией частиц. Этот процесс достигает своего апогея при температуре $T_{\text{п}}=200^{\circ}\text{C}$, затем ассоциация частиц начинает преобладать и количество частиц резко уменьшается. Одновременно меняется и форма частиц — они приобретают вид дискретных кристалликов.

Для оценки полноты эпитаксии, т.е. величины разориентировки кристалликов, составляющих слой, мы использовали "приведенный" угол дезориентации, который определяется как дезориентация, даваемая пленкой, толщиной в единицу, т.е.

$$\alpha = \frac{\varphi}{d}, \quad (I)$$

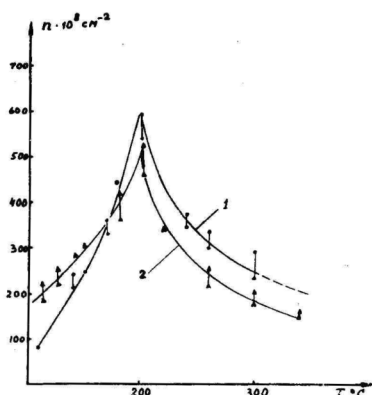


Рис. 2. Зависимость концентрации частиц от температуры подложки.
1- $\omega = 3,7 \text{ Å/сек}$;
2- $\omega = 7 \text{ Å/сек}$.

где: α - приведенный угол дезориентации,
 φ - угловая ширина рефлекса,
 d - толщина пленки.

Введенный таким образом параметр исключает "естественную" ширину рефлекса и кажется нам более удобным для анализа электронограмм от тонких пленок. Ширина дуги измерялась по наиболее интенсивным для всех электронограмм рефлексам /220/, отдельно для каждой пары рефлексов.

Зависимость приведенного угла дезориентации от температуры подложки приведена на рис. 3. Из него видно, что кривая 2, отвечающая скорости испарения $\omega = 7 \text{ Å/сек}$, падает с некоторого максимального значения при $T_{\text{п}} = 100^\circ\text{C}$ очень быстро, а при высоких температурах идет почти параллельно оси абсцисс, т.е. с повышением температуры подложки азимутальная ориентация частиц постепенно улучшается, начиная уже с температур около 100°C . Кривая 1, соответствующая скорости испарения $\omega = 3,7 \text{ Å/сек}$, при высоких $T_{\text{п}}$ практически совпадает с кривой 2, но при $T_{\text{п}} < 140^\circ\text{C}$ заметно различается, описывая резкое ухудшение азимутальной ориентации с повышением температуры подложки. Кажется, что в

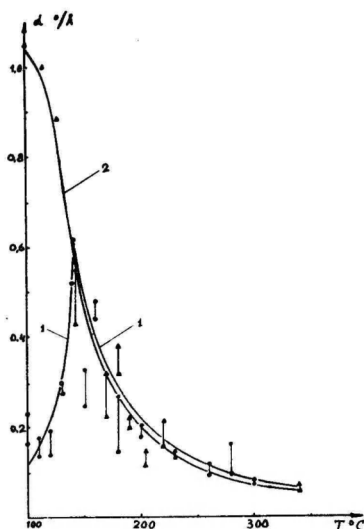


Рис. 3. Зависимость приведенного угла дезориентации от температуры подложки. 1- $\omega=3,7$ А/сек; 2- $\omega=7$ А/сек.

первом случае подвижность частиц, составляющих первоначальные пластинки, выше, чем во втором, т.е. что "эффективная" температура подложки, обеспечивающая подвижность, в первом случае выше. Подобный эффект был предсказан в работе Дорфмана и Трусова [3], которые показали, что при высоких плотностях падающего пучка молекул /т.е. при высоких скоростях испарения/ вероятность выбивания уже адсорбированного атома из потенциальной ямы значительна и при низких температурах подложки этот процесс может быть ответственным за поверхностную диффузию. Таким образом, распад неравновесных пластинкообразных частиц на малоподвижные /а потому и более хаотически ориентированные/ частицы для случая $\omega=7$ А/сек заканчивается значительно раньше, и при $T_{\Pi}=100^{\circ}\text{C}$ уже происходит процесс ориентации, когда как процесс разупорядочения для $\omega=3,7$ А/сек заканчивается только при $T_{\Pi}=140^{\circ}\text{C}$.

3. Вычисление энергетических параметров образования пленок

При не очень высоких температурах подложки, когда время жизни молекулы в адсорбированном состоянии много больше, чем время миграции их по подложке, длина поверхностной миграции равна расстоянию между частицами. Исходя из теории Эйнштейна для броуновского движения и общих термодинамических соображений, для средней длины миграции можно получить зависимость [4]:

$$\bar{\lambda}_s = \alpha \sqrt{2\nu t} \exp\left(-\frac{Q_D}{2kT}\right), \quad (2)$$

где $\bar{\lambda}_s$ — средняя длина поверхностной миграции,
 α — постоянная решетки подложки,
 ν — частота колебаний адатома,
 t — время диффузии адатома,
 Q_D — энергия активации поверхностной диффузии.

Зная среднюю длину миграции и строя график $\ln \bar{\lambda}_s = f\left(\frac{1}{T}\right)$, можно из угла наклона прямой найти величину энергии активации поверхностной диффузии. Точка пересечения прямой с осью ординат даст значение предэкспоненциального множителя. Зная частоту колебаний адатома, которую можно вычислить независимым образом, можно найти время диффузии t . Таким образом, изучение зависимости длины миграции от температуры подложки дает возможность определить существенные для понимания механизма образования тонких пленок энергетические параметры.

Средняя длина миграции молекул вычислялась в наших опытах на основе концентрации частиц по формуле:

$$\bar{\lambda}_s = \frac{1}{\sqrt{\rho}}, \quad (3)$$

где ρ — число частиц на 1 см^2 подложки, определяемое путем пересчета частиц по электронно-микроскопическим снимкам.

График зависимости $\ln \bar{\lambda}_s = f(\frac{1}{T})$ представлен на рис. 4. Зависимость достаточно хорошо аппроксимируется прямыми. Температура излома соответствует 200°C , т.е. температуре эпитаксии T_3 . Энергия активации поверхностной диффузии, найденная из графика, равна для скорости испарения $\omega = 7 \text{ \AA/сек}$ $0,17 \pm 0,03/\text{эв}$. Для скорости испарения $\omega = 3,7 \text{ \AA/сек}$ энергии активации для $T < T_3$ и $T > T_3$ различны. При $T > T_3$ энергия активации $Q_D = 0,17 \pm 0,03/\text{эв}$, т.е. совпадает с приведенным выше значением. При низких же температурах $T < T_3$ энергия активации значительно больше и равна $0,34 \pm 0,05/\text{эв}$. Здесь необходимо заметить, что при $T < T_3$, величина Q_D не является энергией активации молекулярной поверхностной диффузии, а представляет собой величину, относящуюся к процессу коалесценции, т.е. описывает движение скопления молекул. Аналогично, $\bar{\lambda}_s$ описывает не длину свободного пробега молекул, а характеризует только расстояние между островками. Поэтому расчет, приведенный ниже, может быть использован только для температур $T > T_3$.

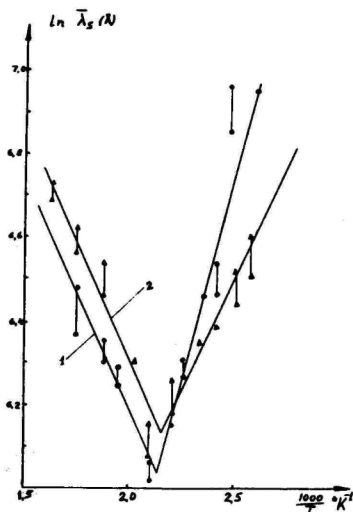


Рис. 4. Зависимость длины свободного пробега частиц от температуры подложки.
1- $\omega=3,7 \text{ \AA/сек}$;
2- $\omega=7 \text{ \AA/сек}$.

Частоту колебаний адсорбированной молекулы можно подсчитать двумя различными способами. Первый из них принадлежит Я.И.Френкелю [5]. Предполагая, что диффузия происходит за счет перехода молекулы из одной потенциальной ямы в другую, причем скорость колебаний молекулы в потенциальной яме и скорость перехода ее потенциального барьера одинаковы и равны средней тепловой скорости, можно получить зависимость:

$$\nu_F = \frac{1}{2\pi\xi} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}, \quad (4)$$

где: m — масса молекулы,
 ξ — амплитуда колебаний молекулы, равная примерно 0,1 постоянной решетки.

Другая возможность — рассмотреть непосредственно колебания молекулы в потенциальной яме глубины E_0 . Решение обычного дифференциального уравнения для гармонического осциллятора в параболической потенциальной яме при граничном условии

$$E(x = \frac{a}{\sqrt{2}}) = E_0 \quad (5)$$

дает выражение для частоты колебаний:

$$\nu_{osc.} = \frac{1}{\pi a} \sqrt{\frac{E_0}{m}}, \quad (6)$$

где E_0 — глубина потенциальной ямы,
 a — постоянная решетки подложки,
 m — масса молекулы.

Оба рассмотрения эквивалентны и при соответствующем выборе глубины потенциальной ямы E_0 частоты должны совпадать.

Приравнявая частоты, получим:

$$\frac{1}{2\pi\xi} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{1}{\pi a} \sqrt{\frac{E_0}{m}}, \quad (7)$$

или подставив значение $\xi = 0,1 a$ и произведя сокращения,

$$E_0 = \frac{25}{2\pi} kT \approx 4kT. \quad (8)$$

Максимальная кинетическая энергия колеблющейся частицы при температуре подложки T_{Π}

$$E_{\max.} = \frac{m\dot{x}^2}{2} \cdot \frac{1}{2} m \cdot 4\pi^2 A^2(T_n) \nu^2 = \quad (9)$$

$$= 2\pi^2 m A^2(T_n) \cdot \frac{1}{\pi^2 a^2} \cdot \frac{E_0}{m} = \frac{A^2(T_n)}{a^2/2} E_0,$$

где : $A/T_{\Pi}/$ - амплитуда колебаний частицы, зависящая от температуры подложки.

При определенной температуре $T_{\Pi}=T_K$,

$$A(T_K) = \frac{a}{\sqrt{2}},$$

и кинетическая энергия частицы равна глубине потенциальной ямы. Таким образом, поверхностная диффузия становится возможной только при $T_{\Pi}=T_K$, т.к. величина амплитуды растет с ростом T_{Π} . Подставив в /8/ значение температуры эпитаксии $T_3=200^{\circ}\text{C}$, получим, что глубина потенциальной ямы $E_0=0,16$ эв, т.е. совпадает с энергией активации поверхностной диффузии. Частота колебаний молекулы, подсчитанная в соответствии с формулами (4) и (6) для температуры подложки $T_{\Pi}=500^{\circ}\text{K}$, составляет $2 \cdot 10^{11} \text{сек}^{-1}$ и время свободного пробега равно $1 + 2 \cdot 10^{-6} \text{сек}$.

4. Заключение

На основе результатов, полученных в настоящей работе, можно предположить следующий механизм роста пленок ZnSe на подложках из NaCl .

Центрами, на которых происходит зарождение новой фазы, являются, по-видимому, точечные и линейные дефекты подложки, так как концентрация частиц на подложке по порядку величины была равна поверхностной концентрации дефектов на поверхности раскола монокристалла $\text{NaCl} / 10^{10} - 10^{11} \text{см}^{-2}$ [6,7]/. При температурах подложки, меньших температуры эпитаксии T_3 , которая для ZnSe на NaCl равна 200°C , в большей или меньшей степени действует механизм коалесценции. При $T_{\Pi} > T_3$ кинетическая энергия молекул становится больше, чем

энергия активации поверхностной диффузии, и за дальнейший рост ответственен будет механизм поверхностной диффузии молекул. При этом длина свободного пробега частиц экспоненциально зависит от температуры подложки и в интервале температур $200+340^{\circ}\text{C}$ равна $400+800 \text{ \AA}$.

В заключение необходимо заметить, что все полученные нами результаты основаны на предположении, что ZnSe попадает на подложку в виде молекул $[\text{I}]$. Вопрос ассоциации ионов при относительно низкой температуре вблизи подложки пока еще не решен окончательно и требует специального масс-спектрометрического исследования. Работы в данном направлении будут продолжены.

Л и т е р а т у р а

1. И.Ф.Тигане, Э.Тырсон, Электронно-микроскопическое исследование ранних стадий образования эпитаксиальных слоев селенида цинка, наст. сб., стр. 102.
2. В.К.Милославский, Е.Н.Набойкина, В.П.Лебедев, В.Н.Храмцова, Укр.физич.журн., 14, 819, 1969.
3. В.Ф.Дорфман, Л.И.Трусов, Кристаллография, 13, 502, 1968.
4. G.G. Summer, Phil. Mag., 12, 767, 1965.
5. Я.И.Френкель, Статистическая физика, Изд.АН СССР, М.-Л., 340, 1948.
6. В.М.Косевич, Л.С.Палатник, А.А.Сокол, П.П.Архипов, ДАН СССР, 180, 586, 1968.
7. В.И.Трофимов, В.М.Лукьянович, ФТТ, 10, 1889, 1968.

Investigation of Early Stages of the Epitaxial Growth of ZnSe

B. Meiler, I. Tigane

S u m m a r y

In this work an electron microscopic study was performed of the initial stage formation of epitaxial thin ZnSe films obtained by vacuum cleaved NaCl monocrystals. The temperature of the epitaxy T_e of the ZnSe layer appears at substrate temperatures $T_s \geq 200^\circ \text{C}$. The principal mechanism of growth at $T_s < T_e$ is the redistribution of mass in the coalescence process. At $T_s > T_e$ the determinative mechanism of growth is surface diffusion. The activation energy of surface diffusion equals 0.17 eV. The length of diffusion at $T_s = 200^\circ + 340^\circ \text{C}$ makes $400 \div 800 \text{ \AA}$, the time of free length being about $2 \cdot 10^{-6} \text{ sec}$.

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАННИХ СТАДИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ ZnS

И.Ф.Тигане, Э.Э.Тюрксон

Исследовались ранние стадии образования слоев ZnS на расколотых в вакууме монокристаллических подложках $NaCl$. Определены переходная температура эпитаксиального роста пленок ZnS и длина свободного пробега молекул ZnS на названных подложках.

I. Введение

В одной из наших предыдущих работ [1] электронно-микроскопически исследовались образования тонких эпитаксиальных слоев ZnS на сколотых на воздухе монокристаллических подложках $NaCl$. Результаты этой работы не позволили сделать окончательных выводов о механизме образования таких эпитаксиальных слоев, т.к. загрязнение поверхностей раскола на воздухе значительно влияло на процесс роста слоев, особенно в ранних стадиях образования. Результаты работы все-таки показали, что при образовании слоев типа ZnS действуют те же закономерности, что и при металлических слоях на аналогичных подложках и в аналогичных условиях.

Целью настоящей работы было исследование ранних стадий образования слоев ZnS на сколотых в вакууме монокристаллических подложках $NaCl$. Слои ZnS готовились испарением в вакууме $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст. В качестве исходного материала использовался ZnS "для люминофоров". Испарение происходило из радиационного испарителя при температуре $1350^{\circ}C$, которая соответствовала скорости испарения $3,7 \text{ \AA/сек.}$ Для получения монокристаллических поверхностей

раскола NaCl , под вакуумным куполом была смонтирована установка, показанная на рис. 1. Температура подложки варьировалась в пределах от 100 до 380°C , а толщина слоев — от 40 \AA до 400 \AA . Так как раскалывание кристалла NaCl происходило при интенсивном режиме испарения исходного материала, то конденсация слоя на подложке наступала моментально после освобождения поверхности раскола. Таким образом, начальная стадия образования слоев произошла на подложке, практически свободной от остаточных газов.

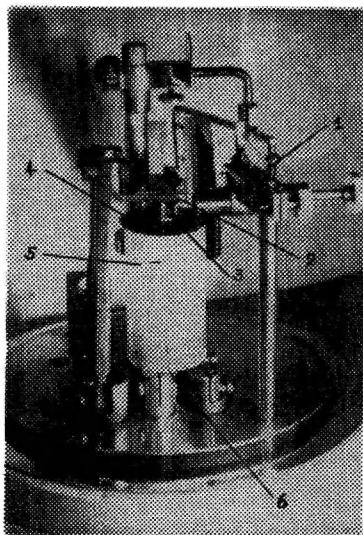


Рис. 1. Установка для изготовления пленок ZnS . 1—приспособление для раскалывания кристалла; 2—печь для нагрева подложки; 3—кристалл с термопарой; 4—экран; 5—кварцевая трубка; 6—кварцевый радиационный испаритель.

Слой ZnS отделялись от подложки при помощи тонкой углеродной пленки, напыленной в вакууме на поверхности слоя, и исследовались электронно-микроскопически и электронографически на электронном микроскопе ЭМ-5 и на электронооптической установке EF /фирмы "Карл Цейсс", Иена/.

2. Экспериментальные результаты

Качественный анализ электронно-микроскопических наблюдений показал, что слой, образовавшиеся при температурах

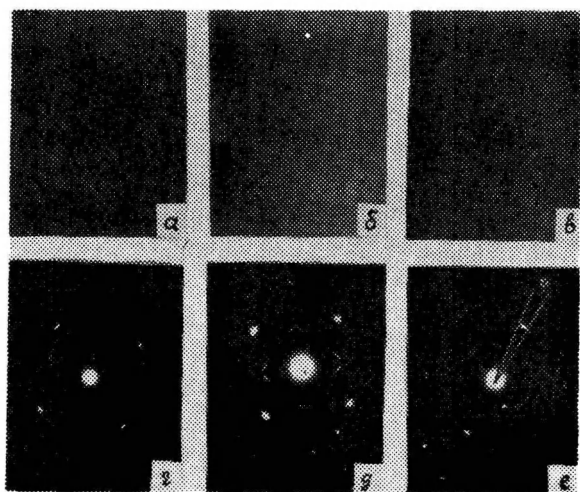


Рис. 2. Снимки характерных этапов образования пленок. Увеличение электронно-микроскопических снимков в 20000 раз.

подложки $T_{\text{п}} < 180^{\circ}\text{C}$, представляют собой совокупность изолированных частиц неправильной формы. Рост частиц при этом преимущественно ориентирован и в третьем измерении неоднороден, о чем свидетельствует неоднородность контраста частиц на снимках /рис. 2, а/. При такой же толщине слоев, но при температурах подложки $T_{\text{п}} \geq 180^{\circ}\text{C}$ качественная картина слоев изменяется существенно. Совершенно отчетливо видно ориентационное влияние подложки на зародыши, которое выражается в расположении кристалликов ZnS по атомарным ступеням поверхности раскола /рис. 2, б/. При дальнейшем повышении температуры подложки внешняя картина слоев существенно не изменяется, а происходит лишь увеличение размеров частиц и все яснее проявляется дискретный трехмерный рост кристалликов /рис. 2, в/.

Анализ дифракционных снимков тех же слоев показал, что уже при температурах подложки $100 < T_{\text{п}} < 180^{\circ}\text{C}$ имеется преимущественная ориентация частиц $001/\text{ZnS} \parallel 001/\text{NaCl}$, но существование многих сателлитных рефлексов на электронограммах указывает на структурную неоднородность слоев /рис. 2, г/.

При температурах подложки $T_{\text{п}} = 180^{\circ}\text{C}$ электронограммы

соответствующих слоев показали, что слои являются уже хорошо ориентированными. При толстых слоях наблюдались интенсивные рефлексы от плоскостей /100/, /110/ и /010/. Характерный рисунок от скрещивающихся черточек сателлитных рефлексов и расплывчатость сильных рефлексов показывает, что в этой стадии роста слой состоит из тонких пластинообразных кристалликов, ориентированных параллельно подложке, но азимутально в нескольких направлениях /рис.2,д/.

При более высоких температурах подложки разброс азимутальной ориентации кристалликов постепенно уменьшается, что отчетливо отражается в электронограммах. Тщательный анализ электронограммы показал, что в то же время, начиная от температуры подложки $\sim 260^{\circ}\text{C}$, проявляются в слоях частицы α /-фазы ZnS . При более низких температурах слои были чисто кубические.

Известно [2], что текстурированность слоев характеризуется угловой шириной точек или дужек на дифрактограммах /рис.2,е/. Производя систематические измерения на электронограммах, можно определить разброс азимутальной ориентации частиц, образующих тонкий слой при разных температурах подложки. Интересные результаты по этому поводу получились в работах М.Гарсдофа /см., напр., [3], в которых исследовались зависимости дезориентационного угла φ кристалликов от температуры подложки при металлических слоях, испаренных в вакууме на сколотые на воздухе моно-

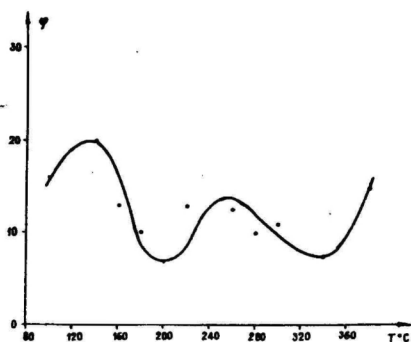


Рис. 3. Зависимость дезориентационного угла φ от температуры подложки.

кристаллические подложки. Выявилось периодическое изменение угла φ от температуры подложки. Аналогичные результаты получились и в нашей ранней работе [1].

Исследования, проведенные и в настоящей работе, показали, что при весьма тонких слоях, т.е. в относительно "чистых" условиях, проявляется также периодическое изменение дезориентационного угла φ от температуры подложки. Характерная кривая слоев толщиной 90 \AA показана на рис. 3. При более толстых слоях таких колебаний в значениях угла φ не наблюдалось.

Дополнительные исследования зависимости угла φ от толщины слоев показали, что особенно большие изменения существуют при толщинах слоев до $\sim 100 \text{ \AA}$, как видно из графиков на рис. 4. Видно, что при температурах подложки $T_{\text{п}} < 180^\circ\text{C}$, происходит довольно быстрое увеличение разброса азимутальной ориентации частиц в начальном периоде роста слоя. Разброс азимутальной ориентации увеличивается медленнее при более толстых слоях и достигает, наконец, определенного значения. Это значение, зависящее от температуры подложки, становится меньше при высоких температурах.

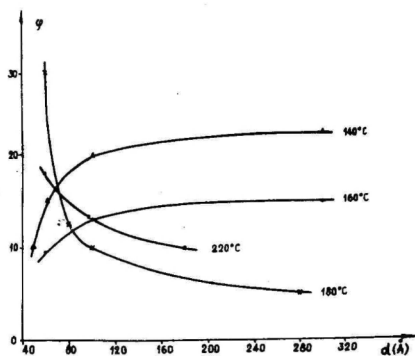


Рис. 4. Зависимость дезориентационного угла φ от толщины слоев.

Совершенно иное изменение значения угла φ при температурах подложки $T_{\text{п}} > 180^\circ\text{C}$. При этих температурах подложки происходит в тонких слоях быстрое улучшение в начале плохой ориентации, которое особенно отчетливо видно при $T_{\text{п}} = 180^\circ\text{C}$. Очевидно, эта температура имеет особое значение

в образовании слоев ZnS на сколотых в вакууме монокристаллических подложках $NaCl$.

На основе электронно-микроскопических снимков была установлена концентрация частиц в слоях в начальных стадиях роста. Зависимость концентрации частиц от температуры подложки показана на рис. 5. Видно, что концентрация частиц приобретает максимальное значение при температуре подложки $T_{\Pi}=180^{\circ}C$.

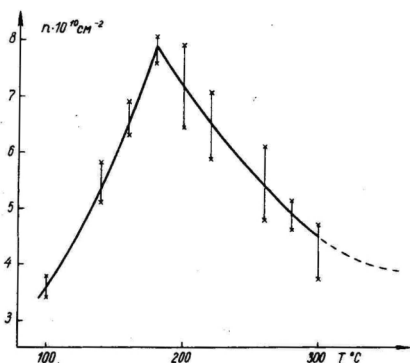


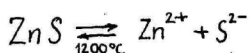
Рис. 5. Зависимость концентрации частиц от температуры подложки.

Острый максимум кривой и его совпадение по температуре со скачкообразными изменениями азимутальной ориентации частиц в начальных стадиях образования слоя показывают, что, очевидно, механизм роста при температурах подложки $T_{\Pi} < 180^{\circ}C$ и $T_{\Pi} > 180^{\circ}C$ должен иметь существенно различный характер. В противном случае трудно объяснить увеличение концентрации частиц при низких температурах подложки.

3. Анализ результатов

Уже в работе [1] отмечалось, что при образовании тонких слоев ZnS является существенным, оседают ли на подложке молекулы или возникшие при возгонке в процессе диссоциации ионы ZnS . В данной работе исходили из предположения, что на подложке конденсируются все-таки молекулы. Эту точку зрения подтверждает то обстоятельство, что электронографическое исследование слоев не обнаружило в них избытка Zn

или S. Если на подложке осаждались бы ионы, то возникновение избыточных компонентов было бы неизбежно. Вследствие малых размеров, ионы Zn^{2+} /ионный радиус $R_{Zn^{2+}}=0,83 \text{ \AA}$, $R_{S^{2-}}=1,74 \text{ \AA}$ [4] /должны быть более подвижными, чем ионы S^{2-} . Кроме того, различно парциальное давление паров отдельных компонентов в паровом потоке /у серы значительно выше/. Поэтому существует определенная вероятность накопления Zn или S в локальных участках подложки. Так как этого в наших опытах не выявилось, то мы исходили из предположения, что диссоциальный процесс происходит преимущественно при температуре испарения /1350°C/ [5], а реакция



в окрестности подложки, находящейся при более низкой температуре, сдвигается в сторону ассоциации ионов, в результате которой на подложке осаждаются молекулы ZnS .

Исходя из такой точки зрения, можно получить определенное представление о процессе образования эпитаксиальных слоев ZnS на монокристаллической подложке.

Электронно-микроскопическая картина и на рис. 4 и 5 представленные данные показали, что при температуре подложки $T_n > 180^{\circ}C$ произошло резкое улучшение азимутальной ориентации частиц с уменьшением их концентрации в процессе роста слоя. Скачкообразный характер таких превращений показывает, что при такой температуре подложки должно произойти резкое изменение какого-либо физического параметра процесса роста. Можно ожидать, что этим параметром является величина поверхностной миграции молекул ZnS . Очевидно при низких температурах подложки длина свободного пробега молекул ZnS на подложке столь мала, что в случае, если молекула не найдет подходящего места для прикрепления на подложке, она просто испаряется с подложки обратно. Поэтому с прибавлением молекул из потока пара происходит связывание их с уже существующими зародышами на базе прикрепленных к подложке молекул. Вследствие такого процесса возникают неравновесные

двумерные островки неопределенной формы. В таких частицах с повышением температуры подложки происходит процесс непрерывного перераспределения молекул ZnS , который идет в направлении приобретения минимальной поверхностной энергии этих частиц. В результате такого процесса происходит быстрый рост концентрации новых возникших образований и тем самым становится понятным ход кривой на рис. 5.

Также понятно увеличение азимутальной ориентации в таком интервале температур подложки /рис. 4/, так как размещение по азимуту частиц в процессе разложения их и образование новых в таком "жидкостноподобном" слое совершенно случайное. Но образующиеся в этой стадии роста частицы все-таки имеют некоторую двумерную решетку, ориентированную $/OOI/_{ZnS} \parallel /OOI/_{NaCl}$ /рис. 2, г/. Резюмируя можно сказать, что при образовании слоев ZnS на подложках с температурой $100 < T_{\Pi} < 180^{\circ}C$ действует механизм "пар-жидкость" [6], где определяющим при образовании слоя является процесс коалесценции. Подобный механизм образования тонких слоев наблюдался и в других работах /см., например, [7,8] /. Известно [9], что коалесценция при конденсации частиц обнаруживается существенно на кристаллических поверхностях, покрытых многими атомарными ступеньками /на т.н. "шероховатых поверхностях", где поверхностный слой по своим свойствам близок к жидкости/. Более "шероховатые" поверхности характеризуются более низким парциальным давлением паров. Таким образом, понижение температуры подложки обуславливает коалесценцию конденсирующих частиц в процессе роста слоя, т.к. это понижение по содержанию означает превращение поверхности более "шероховатой". При более высоких температурах подложка становится атомарно гладкой, т.е. поверхность покрыта двумерным паром. Конденсация другой фазы на такой поверхности характеризуется трехмерным ростом более совершенных кристалликов в процессе "пар-кристалл" и ответственной в процессе роста будет поверхностная диффузия молекул на поверхности подложки.

В наших опытах границей вышеуказанных различных меха-

низмов являлась температура подложки $T_{\text{п}}=180^{\circ}\text{C}$. Названную температуру следует считать переходной температурой эпитаксиального роста ZnS на подложке NaCl . Результат кажется естественным, т.к. известно [10], что ориентированная кристаллизация на сколотых в вакууме щелочно-галогидных монокристаллических подложках происходит всегда на $150 - 200^{\circ}\text{C}$ ниже, чем на сколотых на воздухе монокристаллических подложках. По нашим данным, переходной температурой эпитаксиального роста ZnS на сколотых в воздухе монокристаллических подложках NaCl являлась $T_{\text{п}}=390^{\circ}\text{C}$ [1]. Кроме того, полученный в данной работе результат хорошо согласуется с результатами других авторов [11].

Численные значения, полученные при оценке концентрации частиц /рис. 4/, позволяют предполагать, что зародыши кристаллизации должны возникнуть существенно на дефектах подложки. Специальные исследования показали /см., напр., [12]/, что плотность точечных дефектов на гранях /100/ раскаленного NaCl порядка $10 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Полученные в нашей работе данные хорошо согласуются с этим.

Из температурной зависимости концентрации частиц оценивалась нами и величина поверхностной диффузии молекул ZnS на подложке NaCl .

Для вычисления использовалась приведенная в работе [13] формула

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{mn} \frac{dM}{dt} - \frac{\pi D^2}{4} \frac{1}{\left(1 - \frac{\pi D^2}{4} n\right) D_k},$$

где m - плотность молекулярного пучка ($\text{мол}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$),

n - концентрация частиц /зародышей/ на подложке,

$$M = \frac{\pi D^3}{6} n \frac{\rho}{A},$$

D - диаметр частиц,

D_k - диаметр контактной поверхности частиц, соприкасающихся с подложкой,

ρ - плотность испаряемого вещества,

A - абсолютный атомный вес испаряемого вещества.

При вычислении предполагалось, что частицы имеют форму полусфер, откуда $D_k = D$.

В результате вычислений получили, что при толщине слоя $\sim 50 \text{ \AA}$ длина свободного пробега молекул ZnS на подложке $NaCl$ при температурах подложки $180 + 340^\circ C$ составляет $600 \div 900 \text{ \AA}$.

Л и т е р а т у р а

- I. К.-С.К.Ребане, И.Ф.Тигане, Изв.выш.учебн.завед., Физика, № 6, 140, 1970.
2. М.А.Румш, Т.М.Зимкина, Вестник ЛГУ, 4, 33, 1956.
3. M. Harsdorff, Solid, State Comm., 1, 218, 1963.
4. Краткий справочник физико-химических величин, изд. "Химия", М.- Л., 1965.
5. А.Д.Погорелый, ЖФХ, 22, 731, 1948.
6. В.М.Косевич, Л.С.Палатник, Докл. АН СССР, 158, 1314, 1964.
7. Л.С.Палатник, В.М.Косевич, Л.П.Зозуля и др., Докл. АН СССР, 182, 80, 1968.
8. В.М.Косевич, Л.С.Палатник, В.К.Сорокин, ФТТ, 10, 2465, 1968.
9. В.Бартон, Н.Кабрера, сб. "Элементарные процессы роста кристаллов", ИЛ, М., 1969.
10. К.Селла, Ж.Ж.Трийа, Монокристаллические пленки, Изд. "Мир", стр. 14, 1966.
11. В.А. Unvala, J.M. Woodcock, D.B. Holt, Brit. J. Appl. Phys., D1, 11, 1968.
12. В.М.Косевич, Л.С.Палатник, А.А.Сокол, П.П.Архипов, Докл. АН СССР, 180, 586, 1968.
13. В.М.Косевич, С.Н.Григоров, ФТТ, 10, 2538, 1968.

Electron Microscopic Investigation of
Early Stages of Epitaxial Growth of ZnS

I. Tigane, E. Türkson

S u m m a r y

This investigation deals with the early stages of the epitaxial growth of ZnS on NaCl surfaces cleaved in vacuum. The epitaxial growth of ZnS appears at substrate temperatures (T_s) $T_e \geq 180^\circ \text{C}$. If $T_s < T_e$, then the coalescence mechanism of the growth of a ZnS layer begins to operate. If $T_s > T_e$, then crystals grow as a result of the surface diffusion of ZnS molecule, the diffusion range of molecule at $180^\circ \text{C} < T_s < 380^\circ \text{C}$ was $600 \pm 900 \text{ \AA}$.

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В ТАБЛЕТКАХ СУЛЬФИДА ЦИНКА

А.Э.Отс, Д.Д.Халдре

В данной работе методом ЭПР исследованы термостимулированные процессы переноса заряда, протекающие в таблетках ZnS в интервале температур $77-500^{\circ}K$. Установлено существование ряда элементарных стадий переноса электронов и дырок между различными центрами, в том числе между Cu^{+} -, Fe^{3+} -, F- и A-центрами.

В качестве исследуемых объектов были применены таблетки, изготовленные прессованием монокристаллов ZnS под давлением $9900 \pm 10000 \frac{кг}{см^2}$. Выращенные из расплава монокри-

сталлики содержали ряд примесей: $Cu - 5 \cdot 10^{-5}$, $Ag < 1 \cdot 10^{-5}$, $Al - 4 \cdot 10^{-4}$, $Cu - 5 \cdot 10^{-5}$ и $Fe - 4 \cdot 10^{-4}$ вес.%. Объекты были изучены методом неізотермической релаксации ЭПР в режиме прямолинейного импульсного нагрева, для чего образцы предварительно возбуждались рентгеновским излучением (50 кэв, 14 ма, трубка БСВ-2-У) при температуре $77^{\circ}K$ в течение 1 часа. Столь длительное возбуждение требовалось для создания нужной концентрации F-центров в таблетках [1]. Последующая процедура заключалась в следующем. Образцы были быстро нагреты до температур T , отмеченных на кривых рис. 1 точками, и выдержаны при этих температурах в течение 5 мин., а затем быстро охлаждены до $77^{\circ}K$. Относительное число исследуемых центров за каждым "импульсом" температуры определялось измерением интенсивности поглощения ЭПР при температуре $77^{\circ}K$. Полученные таким образом кривые кинетики относительного числа F- и Cu^{+} -центров в таблетках ZnS изображены на рис.1,а. Как видно из рисунка, в интервале температур $77-500^{\circ}K$ имеет место целый ряд процессов переноса электронов и дырок, а поведение F- и Cu^{+} -центров в этих

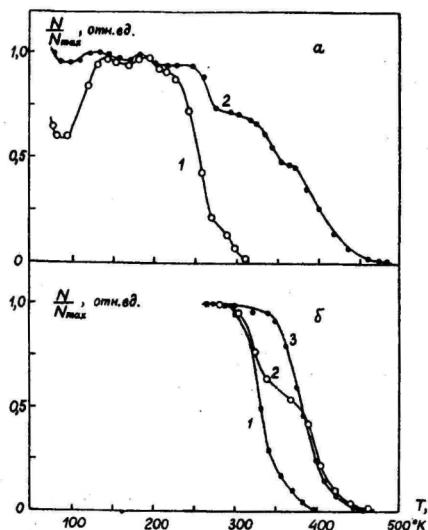
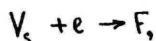
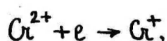
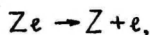


Рис. 1. Нормированные кривые количества центров в режиме импульсного нагрева: Cu^+ -(1) и F-центры (2) в таблетках, полученных из монокристалликов ZnS (а). Fe^{2+} -центры в монокристаллах ZnS (1) и F-центры в таблетках $\text{ZnS} - \text{Fe}$ (2) и $\text{ZnS} - \text{Ni}$ (3) (б).

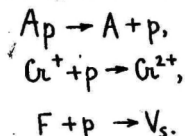
процессах является качественно аналогичным. Более интенсивные стадии переноса заряда имеют место в интервалах температур: 100-140, 240-280, 320-350, 370-480°K.

В первой из указанных интервалов (100-140°K) происходит увеличение числа как F-, так и Cu^+ -центров, что свидетельствует о существовании переноса электронов от источника Ze, природа которого не известна. Уравнения процесса можно представить в виде:



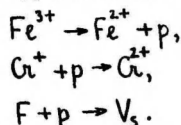
где V_s - пустая вакансия серы. Аналогичный электронный

процесс описан в работе [2]. В интервалах температур 240–280°K и 320–350°K протекают дырочные процессы. Об этом свидетельствует одновременное уменьшение числа F и G^{2+} -центров. Как показало исследование неізотермической релаксации ЭПР А-центров в исходных монокристаллах, в интервале температур 240–280°K происходит освобождение дырок от парамагнитных А-центров алюминия, следовательно, уравнения протекающего процесса представляются в виде:



Здесь Ap – парамагнитные А-центры алюминия ($Al^{3+}V_{Zn}^{2-}S^-$). Существование А-центров в таблетках подтверждается наличием характерной термостимулированной люминесценции. Рекомбинация свободных дырок с электронами на F - и G^{2+} -центрах приводит к уменьшению их числа.

Источниками дырок в интервале 320–350°K являются Fe^{3+} -центры. В подтверждение здесь приведены кривые неізотермической релаксации ЭПР Fe^{3+} -центров в монокристаллах ZnS (рис. 1, б, кривая 1), а также F -центров в таблетках $ZnS-Fe$ $10^{-5} \frac{r}{r}$ (кривая 2) и $ZnS-Ni$ $10^{-5} \frac{r}{r}$ (кривая 3). Для таблеток процесс переноса дырок в интервале температур 320–350°K характеризуется уравнениями:



В области температур, близких к комнатным, имеет место термическая ионизация G^{2+} -центров [2, 3]. Как видно из рисунка 1, а, этот процесс практически не отражается на кривой F -центров, по-видимому, из-за малой концентрации G^{2+} -центров. Кроме того, процесс ионизации G^{2+} -центров часто перекрывается с процессом делокализации от Fe^{3+} -центров.

В интервале температур 370–480°K происходит убывание

количества F-центров до предела чувствительности спектрометра. Определить знак этого процесса по нашим результатам не является возможным, так как отсутствуют другие парамагнитные центры в качестве реперов. Поэтому равносильными являются два предположения о механизмах этого процесса. По первому из них, убывание числа F-центров является "собственным" процессом, где имеет место термическая ионизация F-центров. По второму механизму убывание числа F-центров происходит в результате рекомбинации свободной дырки с электроном F-центров. Источниками дырок могут быть дырочные центры на основе деформационных дефектов, осуществление которых в таблетках не исключено. Опубликованные в работах [4, 5] результаты - наблюдение F-центров при температурах 300°C и 500°C соответственно - заставляют нас предполагать, что второй из указанных здесь механизмов реализуется с большей вероятностью.

Л и т е р а т у р а

1. А.Э.Отс, К.-С.К.Ребане, Материалы XIX совещания по люминесценции II, стр. 164, ротапринт ЛГУ, Рига, 1970.
2. А.Отс, К.-С.К.Ребане, Известия АН Эст.ССР, Физика, № 3, 335, 1970.
3. Toshihiko Taki, Hiroshi Bō. J. Phys. Soc. Japan, 23, 652, 1967.
4. K. Leutwein, A. Bäuber, J. Schneider, Solid State Commun. 5, 783, 1967.
5. Takeyoshi Seiyama, J. Phys. Soc. Japan, 23, 525, 1967.

Thermostimulated Charge Transfer
Processes in ZnS Tablets

A. Ots, J. Haldre

S u m m a r y

Thermostimulated charge transfer processes in ZnS tablets in the temperature region of $7-500^{\circ}\text{K}$ were studied. Several hole and electron processes were established in which Cu^{+} -, Fe^{3+} -, F - and A-centres take part.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ПЛАНИРОВАНИЯ АКТИВНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

И.М.Дубовицкая, И.Г.Казарин

Рассматриваются применения линейной модели и уравнений второго порядка для описания поверхности отклика. Приводится описание таких систем планирования, как полный факторный эксперимент (ПФЭ), дробный факторный эксперимент (ДФЭ), центральное композиционное планирование (ЦКП).

1. Описание результатов исследования при помощи линейной модели

В последнее время особенное внимание уделяется математической теории экстремальных экспериментов. При новом подходе к решению экстремальных задач необходимо определить функцию отклика:

$$\eta = \varphi(x_1, x_2, \dots, x_k),$$

где η — параметр процесса, подлежащий оптимизации;
 x_1, x_2, \dots, x_k — независимые переменные, которые можно варьировать при постановке экспериментов.

Геометрический образ, соответствующий функции отклика, называется поверхностью отклика.

Если область, в которой проводится экспериментирование, составляет незначительную часть поверхности отклика, то в первом приближении ее можно рассматривать как линейную. При этом необходимо иметь в виду, при уменьшенном шаге варьирования переменных, ценность проведенной работы может быть сведена на нет вследствие "шума", вызванного влиянием неконтролируемых переменных. В этом случае величина коэффициентов уравнения становится соизмеримой с ошибками опыта. Причины незначимости коэффициентов могут в общем случае заключаться в следующем:

а/ основной уровень для факторов с незначимыми коэффициентами близок к нулю;

б/ шаг варьирования мал;

в/ данный фактор не влияет на значение оптимизируемой величины.

Если шаг варьирования какой-либо переменной при незначимом коэффициенте по условиям опыта увеличить нельзя, то влиянием этого фактора на процесс пренебрегают. По остальным факторам увеличивают интервал варьирования и эксперимент повторяют. Если имеет место причина "а" или "б", то соответствующие коэффициенты уравнения увеличатся; если причина "в", то они не меняются.

Если величины смещения /разность между средним значением оптимизируемого параметра и его величиной в исходной точке при рабочем режиме/ и коэффициентов взаимодействия соизмеримы с линейными эффектами, то это значит, что близок экстремум и для точного описания поверхности следует применять квадратичное приближение.

Для получения линейного уравнения достаточно планировать эксперимент на двух уровнях для каждой переменной; уровни исследуемых факторов условно обозначаются +I и -I [1]:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_nx_n, \quad (I)$$

где \hat{y} - значение показателя, рассчитанное по уравнению;

b_0, b_1, \dots, b_n - выборочные оценки искомых коэффициентов;

x_1, x_2, \dots, x_n - исследуемые факторы, от которых зависит величина показателя.

Полный факторный эксперимент (ПФЭ), содержащий все возможные неповторяющиеся комбинации уровней для n переменных, включает в себя число опытов, равное $N=2^n$.

Основные преимущества факторного эксперимента заключаются в том, что при его проведении одновременно варьируются все переменные. Поэтому каждый коэффициент уравнения регрессии определяется по результатам всех N эксперимен-

тов. При этом дисперсия оценки коэффициентов регрессии оказывается в N раз меньше экспериментальной ошибки.

Для двух переменных полный факторный эксперимент включает четыре опыта /табл. I/. В первом столбце таблицы приведены значения фиктивной переменной $x_0 = I$, которая вводится для того, чтобы можно было производить расчет коэффициента b_0 .

Таблица I

Матрица планирования				Результаты опыта, y
x_0	планирование		x_1, x_2	
	x_1	x_2		
I	2	3	4	5
+I	-I	-I	+I	y_1
+I	+I	-I	-I	y_2
+I	-I	+I	-I	y_3
+I	+I	+I	+I	y_4

по той же формуле [2], что и остальные коэффициенты b_i . Во второй и третьей графах приведены значения переменных x_1 и x_2 , представляющих собой планирование; в четвертой - произведение $x_1 x_2$; в пятой - результаты опытов /наблюдений/. В таблице II приведена матрица планирования для трех переменных: x_1 , x_2 и x_3 , каждая из которых варьируется на двух уровнях: +I и -I. Общее число комбинаций $2^3 = 8$. Таблица II составлена так же, как и таблица I.

Произведения переменных $x_1 x_2$, $x_1 x_3$, $x_2 x_3$ соответствуют эффектам взаимодействия второго порядка и $x_1 x_2 x_3$ - третьего порядка. Матрицы планирования /табл. I и II/ ПФЭ удовлетворяют всем требованиям ортогонального планирования [1]. При выполнении условий ортогональности получаются простые формулы для расчета коэффициентов уравнения (I):

$$b_i = \sum_{k=1}^N x_{ik} y_k / N, \quad (2)$$

где b_i - любой из коэффициентов; $i = 0, I, \dots, n$.

При этом все коэффициенты уравнения определяются независимо друг от друга, причем с одинаковой минимальной дисперсией:

$$S^2(b_i) = S^2\{y\}/N, \quad (3)$$

где $S^2\{y\}$ - дисперсия результатов опыта.

Таблица II

Матрица планирования								Результаты опыта, y
x_0	планирование			x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	
	x_1	x_2	x_3					
+I	-I	-I	-I	+I	+I	+I	-I	y_1
+I	+I	-I	-I	-I	-I	+I	+I	y_2
+I	-I	+I	-I	-I	+I	-I	+I	y_3
+I	+I	+I	-I	+I	-I	-I	-I	y_4
+I	-I	-I	+I	+I	-I	-I	+I	y_5
+I	+I	-I	+I	-I	+I	-I	-I	y_6
+I	-I	+I	+I	-I	-I	+I	-I	y_7
+I	+I	+I	+I	+I	+I	+I	+I	y_8

ПФЭ позволяет определить линейные эффекты и все эффекты взаимодействия. Принимая во внимание, что в большинстве случаев при небольших интервалах варьирования переменных взаимодействия второго порядка и выше практически отсутствуют, использовать ПФЭ нецелесообразно. Поэтому при $n > 3$ используют дробные реплики ПФЭ. Правильно спланированный дробный факторный эксперимент /ПФЭ/ обеспечивает максимальную эффективность исследования при минимальном числе опытов. При этом сохраняется ортогональность плана и, следовательно, все преимущества ПФЭ, в том числе и простота расчета коэффициентов. ДФЭ для случая трех переменных содержит четыре опы-

та /вместо 8 для ПФЭ/ и обозначается 2^{3-1} . В этом обозначении цифра 3 указывает на общее число переменных, а цифра 1 - на число переменных, которые приравниваются соответствующим взаимодействиям [1, 2, 3]. Матрица планирования ДФЭ типа 2^{3-1} приведена в таблице III. Здесь x_3 приравнивается взаимодействию x_1x_2 .

Таблица III

Номер опыта	Матрица планирования				Результаты опыта, y
	x_0	планирование		x_3	
		x_1	x_2		
1.	+I	-I	-I	+I	y_1
2.	+I	+I	-I	-I	y_2
3.	+I	-I	+I	-I	y_3
4.	+I	+I	+I	+I	y_4

При таком планировании можно оценить свободный член b_0 и три коэффициента регрессии при линейных членах. В соответствии с данными, приведенными в таблице III, нетрудно убедиться, что элементы графы x_1 совпадают с x_2x_3 ; x_2 - с x_1x_3 ; x_3 - с x_1x_2 . Таким образом, если коэффициенты при парных произведениях не равны нулю, то найденные нами значения коэффициентов будут оценками для совместных эффектов:

$$\begin{aligned}
 b_0 &= \beta_0 + \sum \beta_{ii}, \\
 b_1 &= \beta_1 + \beta_{23}, \\
 b_2 &= \beta_2 + \beta_{13}, \\
 b_3 &= \beta_3 + \beta_{12}.
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

где β - истинные коэффициенты регрессии.

Поскольку в соответствии с формулой (2) b_0 опреде-

ляется как:

$$b_0 = \sum_{k=1}^N x_{0k} y_k / N = \sum_{k=1}^N y_k / N = \bar{y}_{\text{факт.}} \quad (5)$$

/ $\bar{y}_{\text{факт.}}$ - среднее значение свойства в факторном эксперименте/, то b_0 представляет собой расчетное значение показателя в центре эксперимента, т.е. в точке с координатами по всем переменным, равным нулю. Зная экспериментальное значение показателя в той же центральной точке, можно по разности:

$$\bar{y}_{\text{факт.}} - \bar{y}_0 \sim \sum \beta_{ii} \quad (6)$$

в некоторой степени судить о кривизне поверхности отклика. В частности, если эта разность окажется меньше величины, оценивающей ошибку опыта, то в первом приближении можно считать линейный характер изучаемой поверхности достаточно надежным.

Для определения адекватности математического описания после расчета оценок коэффициентов проверяют степень соответствия выбранной модели теоретической форме связи между исследуемыми входными и выходными параметрами. Для этой цели обычно используется критерий Фишера [1,3].

$$F = \frac{S_{\text{осм.}}^2}{S_y^2}, \quad (7)$$

где

$$S_{\text{осм.}}^2 = \frac{\sum_{k=1}^N (\hat{q}_k - y_k)^2}{N - (n+1)}, \quad (8)$$

\hat{q}_k - величина показателя, рассчитанная по уравнению (I) для k-го опыта;

y_k - экспериментальное значение показателя для k-го опыта;

S_y^2 - дисперсия, характеризующая ошибку опыта.

Величину S_y^2 определяют по данным, полученным в процес-

се проведения эксперимента при условии повторения каждого из опытов не менее двух раз. В этом случае ее находят как среднее значение суммы дисперсий, полученных в каждом опыте:

$$S_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^m (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{N(m-1)}, \quad (9)$$

где m — число параллельных замеров;

y_{ij} — величина показателя в i -ом опыте;

\bar{y}_i — среднее арифметическое значение показателя свойства для данного опыта из числа параллельных.

Величина S_y^2 может быть рассчитана также на основании большого числа данных /25 и более/ параллельных опытов по формуле:

$$S_y^2 = \frac{\sum (y_k - \bar{y}_k)^2}{N-1}. \quad (10)$$

Заключительная операция сводится к сравнению расчетного значения F /критерий Фишера/ с табличным для данного числа степеней свободы и выбранной степени вероятности результатов. В практических исследованиях уровень значимости принимают равным 0,05 /надежность 0,95/. Гипотеза об адекватности описания системы принимается, когда $F_{\text{расч.}} \leq F_{\text{табл.}}$. В противном случае следует переходить к более сложной форме уравнения связи, например, квадратичной.

Доверительные границы, характеризующие степень точности определения любого из коэффициентов уравнения, рассчитываются с учетом отношения t , называемого критерием Стьюдента, по формуле:

$$\Delta b_i = \pm t \sqrt{S_{b_i}^2} = \pm t S_{b_i}, \quad (11)$$

где Δb_i — доверительный интервал для коэффициента b_i ;
 $S_{b_i}^2$ — дисперсия, характеризующая ошибку определения коэффициента /см. формулу 3/;

t - табличное значение критерия Стъдента, найденное в соответствии с числом степеней свободы, принятым для определения дисперсии опыта S_y^2 , и уровнем значимости результата, обычно равным 0,05.

Гипотеза относительно значимости любого из коэффициентов отвергается в том случае, если величина коэффициента оказывается меньше его доверительного интервала.

Линейная модель без существенного искажения истинной картины изменения свойств может быть использована для приближенного описания весьма ограниченной области исследования вблизи оптимума или более широкой за ее пределами [1].

II. Выход в область оптимальных значений выходного параметра

Рассмотрим серию экспериментов по минимизации истирания пластиковой матрицы при варьировании двух факторов: x_1 - концентрация наполнителя в эпоксидных смолах и x_2 - положение в прессформе. (Пример взят у Фикса [3] с некоторыми дополнениями). Степень истирания /износа/ характеризуется толщиной материала после 10 тыс. циклов истирания. В первой серии опытов необходимо определить направление движения к оптимальной области. Предполагая, что в малой области поверхность отклика является плоскостью, будем искать это уравнение в виде:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2. \quad (12)$$

В этом уравнении нужно найти три коэффициента b_0 , b_1 и b_2 , для чего необходимо как минимум три опыта. Лучше использовать для этой цели ПФЭ типа 2^2 , число опытов в котором равно 4. Планирование и результаты такого эксперимента приведены в таблице IV.

Таблица IV

x_0	x_I	x_2	$x_I x_2$	y	\hat{y}
+I	-I	-I	+I	7,0	6,65
+I	-I	+I	-I	5,4	5,75
+I	+I	-I	-I	7,1	7,45
+I	+I	+I	+I	6,9	6,55

Здесь x_I и x_2 - кодированные входные переменные: $x_I = 4C - 3$; $x_2 = \frac{2r - I}{3}$, где C - концентрация /0,5:I и I:I/, r - положение /-I и 2 см от точки отсчета/, а y - толщина материала, выраженная в микронах. Поскольку планирование ортогонально, коэффициенты находятся по формуле (2)

$$b_0 = \frac{\sum x_0 y}{N} = \frac{26,4}{4} = 6,6,$$

$$b_1 = \frac{\sum x_I y}{N} = \frac{1,6}{4} = 0,4,$$

$$b_2 = \frac{\sum x_2 y}{N} = \frac{-1,8}{4} = -0,45.$$

Поверхность отклика в этом случае можно приближенно представить как

$$\hat{y} = 6,6 + 0,4x_I - 0,45x_2.$$

Сумма квадратов, обусловленная b_i , равна

$$S_{b_i}^2 = b_i \sum x_i y.$$

Полная сумма квадратов равна

$$S^2 = \sum y^2 = 176,18.$$

У нас

$$S_{b_0}^2 = 6,6 \cdot 26,4 = 174,24,$$

$$S_{b_1}^2 = 0,4 \cdot 1,6 = 0,64,$$

$$S_{b_2}^2 = -0,45 \cdot -1,8 = 0,81,$$

$$S_{\text{ост.}}^2 = S^2 - \sum S_{b_i}^2 = 176,18 - 175,69 = 0,49.$$

Схема дисперсионного анализа приведена в таблице У.

В данном случае остаточная сумма квадратов с одной степенью свободы не позволяет построить критерий значимости для каждого члена модели, и нельзя оценить соответствие линейной модели изучаемой поверхности.

Таблица У

Источник изменчивости	$S^2 b_i$	Число степеней свободы
b_0	174,24	I
b_1	0,64	I
b_2	0,81	I
$S^2_{ост.}$	0,49	I
с у м м а	176,18	4

Чтобы выбрать направление к следующей экспериментальной точке, построим контуры равных откликов, используя найденное выше уравнение плоскости:

$$\hat{y} = 6,6 + 0,4x_1 - 0,45x_2.$$

Находим x_2

$$x_2 = \frac{6,6 - \hat{y} + 0,4x_1}{0,45}.$$

Если $\hat{y} = 5,5$, то

$$x_2 = \frac{1,1 + 0,4x_1}{0,45};$$

при $x_1 = -1$ $x_2 = 1,56$,

при $x_1 = 1$ $x_2 = 3,33$.

Если $\hat{y} = 6,0$, то

$$x_2 = \frac{0,6 + 0,4x_1}{0,45};$$

при $x_1 = -1$ $x_2 = 0,44$,

при $x_1 = 1$ $x_2 = 2,22$.

Если $\hat{y} = 6,5$, то

$$x_2 = \frac{0,1 + 0,4x_1}{0,45};$$

при $x_1 = -1$ $x_2 = -0,67$,

при $x_1 = 1$ $x_2 = 1,11$.

Если $\hat{y} = 7,0$, то

$$x_2 = \frac{-0,4 + 0,4x_1}{0,45};$$

при $x_1 = -1$ $x_2 = -1,67$,

при $x_1 = 1$ $x_2 = 0$.

Если $\hat{y} = 7,5$, то

$$x_2 = \frac{0,9 + 0,4x_1}{0,45};$$

при $x_1 = -1$ $x_2 = -2,89$,

при $x_1 = 1$ $x_2 = -1,11$.

Построив эти пять контуров, получаем схему, изображенную на рис. 1.

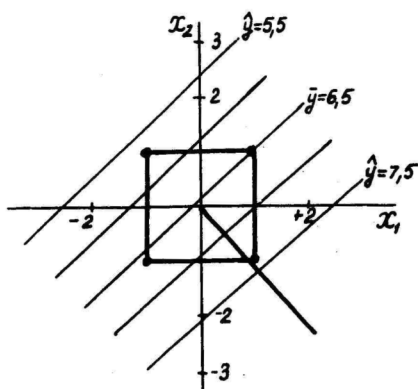


Рис. 1. Контурные равных откликов для полного факторного эксперимента (ПФЭ) типа 2^2 .

Если теперь двигаться в направлении, перпендикулярном этим контурам, в сторону больших значений \hat{q} , можно ожидать появления больших значений отклика, пока не будет достигнут максимум. Уравнение нормали к этим контурам, проходящее через начало координат /0; 0/, будет

$$x_2 = -\frac{9}{8} x_1.$$

Этот метод не показывает, насколько нужно продвигаться в данном направлении, однако мы можем провести следующую серию опытов с центром в точке /+1; -9; +8/. Координаты точек для ПФЭ типа 2^2 приведены в таблице УІ.

Взяв отклики в этих четырех точках и проанализировав результаты, снова выбирает направление в исходную точку для следующей серии опытов. Эта процедура продолжается до тех пор, пока не будет достигнут максимум на поверхности отклика.

Таблица УІ

x_1	x_2	C	P
0	-1/8	3/4:I	5/16
0	-2 1/8	3/4:I	-2 II/16
2	-1/8	I 1/4:I	5/16
2	-2 1/8	I 1/4:I	-2 II/16

III. Описание поверхности отклика уравнениями второго порядка

Для описания поверхности отклика уравнениями второго порядка необходимо иметь такую систему планирования, в которой каждая переменная будет принимать хотя бы три разных значения. Такое планирование может быть получено путем добавления некоторого количества специальным образом расположенных точек к "ядру", образованному планированием для линейного приближения. Такие планы называются

композиционными планами. На рис. 2 показано центральное планирование /ЦКП/, предложенное Боксом и Уилсоном [4] для случая, когда число факторов $n = 3$.

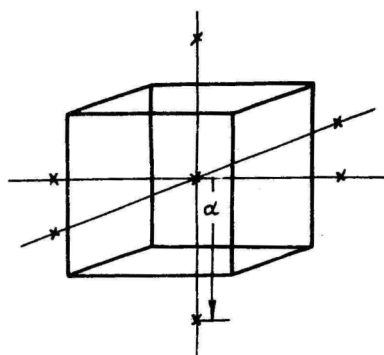


Рис. 2. Центральное композиционное планирование при $n = 3$.

Здесь 8 точек ПФЭ образуют вершины куба, 6 "звездных" точек с координатами $\pm\alpha; 0; 0; 0; \pm\alpha; 0; 0; 0; \pm\alpha$ образуют октаэдр и n_0 точек в центре /"звездные" точки и центральная точка на рис. 2 отмечены крестиками/. Общее число точек при n факторах будет $2^n + 2n + n_0$. Такое планирование требует значительно меньшего числа опытов, чем ПФЭ типа 3^n . Например, при $n = 3$ и $n = 4$ для ПФЭ типа 3^n потребуется соответственно 27 и 81 опытов, а для ЦКП при $n_0 = 1$ будет достаточно 15 и 25 опытов. Величина α выбирается таким образом, чтобы ЦКП превратился в ортогональный центральный композиционный план /ОЦКП/ [1]. Величина α для n от двух до пяти приведена в таблице VII.

Таблица VII

	Число независимых переменных			
	2	3	4	5
Ядро планирования	2^2	2^3	2^4	2^{5-1}
Величина	1,000	1,215	1,414	1,547

Рассмотрим порядок отыскания коэффициентов уравнения

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{33} x_3^2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 \quad (13)$$

для случая трех независимых переменных.

План ОЦКП представлен в таблице VIII.

Здесь $(x'_i)^2 = x_i^2 - \frac{\sum x_i^2}{N}$.

Величину коэффициентов b_{ij} находят по формуле:

$$b_0 = \frac{\sum x_0 y_i}{N} = 0,73 b_{11} - 0,73 b_{22} - 0,73 b_{33}, \quad (14)$$

$$b_i = \frac{\sum_{n=1}^N x_{in} y_n}{\sum_{n=1}^N x_{in}^2}; \quad b_{ii} = \frac{\sum_{n=1}^N (x'_i)^2 y_n}{\sum_{n=1}^N (x'_i)^2}; \quad b_{ij} = \frac{\sum_{n=1}^N x_{in} x_{jn} y_n}{\sum_{n=1}^N (x_{in} x_{jn})^2}. \quad (15)$$

Здесь i, j - порядковый номер столбца в матрице планирования;

x_{in}, x_{jn} - элементы соответствующего столбца.

Дисперсии коэффициентов регрессии оцениваются по формуле

$$\sigma^2(b_i) = \frac{\sigma^2(y)}{\sum_{n=1}^N x_{in}^2}$$

Остаточная дисперсия может быть рассчитана по формуле (8).

В качестве примера рассмотрим исследование /проведенное Слюдиковым Л.Д. и Упориной Л.А. [2] / сопротивления качению шины на испытательном стенде в зависимости от скорости качения $/x_1/$, внутреннего давления $/x_2/$ и нормальной нагрузки $/x_3/$. Основной уровень и интервалы варьирования факторов /таблица IX/ выбраны в соответствии с условиями эксплуатации.

Таблица VIII

№ опыта	Матрица планирования										y
	x_0	x_1	x_2	x_3	$(x'_1)^2$	$(x'_2)^2$	$(x'_3)^2$	$x_1 x_2$	$x_1 x_3$	$x_2 x_3$	
1.	+I	-I	-I	-I	+0,27	+0,27	+0,27	+I	+I	+I	y_1
2.	+I	+I	-I	-I	+0,27	+0,27	+0,27	-I	-I	+I	y_2
3.	+I	-I	+I	-I	+0,27	+0,27	+0,27	-I	+I	-I	y_3
4.	+I	+I	+I	-I	+0,27	+0,27	+0,27	+I	-I	-I	y_4

Продолжение таблицы VIII

5.	+I	-I	-I	+I	+0,27	+0,27	+0,27	+I	-I	-I	y_5
6.	+I	+I	-I	+I	+0,27	+0,27	+0,27	-I	+I	-I	y_6
7.	+I	-I	+I	+I	+0,27	+0,27	+0,27	-I	-I	+I	y_7
8.	+I	+I	+I	+I	+0,27	+0,27	+0,27	+I	+I	+I	y_8
9.	+I	-I,2I	0	0	+0,74	-0,73	-0,73	0	0	0	y_9
10.	+I	+I,2I	0	0	+0,74	-0,73	-0,73	0	0	0	y_{10}
11.	+I	0	-I,2I	0	-0,73	+0,74	-0,73	0	0	0	y_{11}
12.	+I	0	+I,2I	0	-0,73	+0,74	-0,73	0	0	0	y_{12}
13.	+I	0	0	-I,2I	-0,73	-0,73	+0,74	0	0	0	y_{13}
14.	+I	0	0	+I,2I	-0,73	-0,73	+0,74	0	0	0	y_{14}
15.	+I	0	0	0	-0,73	-0,73	-0,73	0	0	0	y_{15}
Σ квад- рат- ов	15	10,94	10,94	10,94	4,34	4,34	4,34	8	8	8	

Таблица IX

Изменяемый параметр	Фактор	Шаг варьи- рования	Значения уровней переменных				
			I,2I5	+I	0	-I	-I,2I5
V, км/час	x_1	20	84,5	80	60	40	35,5
P, кгс/см ²	x_2	1,5	7,3	7,0	5,5	4,0	3,7
Q, кгс	x_3	400	2290	2200	1800	1400	1315

Результаты эксперимента можно представить в виде таблицы VIII, где вместо y_i подставляются значения из таблицы X.

Таблица X

№ опы-та	I	2	3	4	5	6	7	8
y_n	17,53	18,02	12,77	12,65	26,28	27,65	22,57	22,73

9	10	11	12	13	14	15
19,92	20,11	17,48	23,87	23,64	13,06	20,00

Каждый результат / y_n / - это среднее из двух параллельных определений. Погрешность измерения силы сопротивления качению $S = \pm 0,72$ кгс. После вычисления b_i по формулам /I4, I5/ и оценки их значимости получено следующее уравнение:

$$y = 19,96 - 2,54x_2 + 4,78x_3 + 0,425x_1^2 + 0,81x_2^2 - 0,51x_3^2 \quad (I7)$$

Уравнение проверялось на адекватность описания экспериментальных данных и показало при этом приемлемую точность описания.

Выводы

При исследовании большинства сложных объектов /процессов/ на первых этапах целесообразнее искать модель при помощи ПФЭ или ДФЭ, что дает возможность с небольшими затратами /малое количество опытов/ оценить коэффициенты влияния входных факторов на параметр оптимизации и выбрать направление движения к оптимуму.

Шаговое движение к области оптимальных значений иногда также базируется на ПФЭ или ДФЭ.

Для отыскания экстремальных значений выходного параметра /максимум, минимум/ линейная модель непригодна и поэтому следует применять планы второго порядка.

Планы второго порядка могут использоваться также для

построения интерполяционных моделей, если ставится задача математического описания объекта с целью прогнозирования тех или иных его свойств.

Л и т е р а т у р а

1. В.В.Налимов, Н.А.Чернова, Статистические методы планирования экстремальных экспериментов, изд. "Наука", М., 1965.
2. Планирование эксперимента и применение вычислительной техники в процессе синтеза резины. Сб.статей под ред. В.Ф.Евстратова и А.Г.Шварца, изд-во "Химия", М., 1970.
3. Ч.Хикс, Основные принципы планирования эксперимента, изд. "Мир", М., 1967.
4. Д.Е.Р. Бок, К.В. Уилсон, Д. Рой, Stat. Soc., (B), 13, nr. 1, (1951).

Some Problems of Designing Active Experiments

I. Dubovitskaya, I. Kazarin

S u m m a r y

The paper deals with the description of the surface of response with the help of a linear model and second-order equations. In case the results of the experiment cannot be adequately described by means of a linear model, a quadratic approximation has to be applied for the precise description of the surface. Some such schemes of design are described in the article, such as a complete factorial experiment, a fractional factorial experiment, and a central compositional design.

ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА
ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ РЕЗИСТОРОВ

И.М.Дубовицкая, И.Г.Казарин, А.А.Таммик

Рассматривается применение метода ранговой корреляции и метода случайного баланса для выделения и приближенной оценки доминирующих факторов при анализе производства тонкопленочных резисторов.

Большое значение для повышения процента выхода годных микросхем имеет оптимизация технологического процесса изготовления тонкопленочных резисторов с целью увеличения воспроизводимости их свойств. Однако полная оптимизация сложных технологических процессов чрезвычайно затруднена, поэтому мы рассмотрим только некоторые приближенные методы, позволяющие отыскать основные факторы, влияющие на воспроизводимость резисторов, выявить систематические погрешности и оценить эффективность контроля технологического процесса.

На первой стадии изучения процесса используется метод ранговой корреляции [3,4,5]. В основе этого метода лежит опрос группы исследователей относительно степени влияния того или иного фактора на выходной параметр рассматриваемого процесса и установление степени согласованности во мнениях исследователей. Применяя этот метод для ранжирования факторов, влияющих на воспроизводимость резисторов, мы предложили двум группам специалистов проранжировать 15 факторов:

- A_1 - скорость напыления резисторов;
- A_2 - положение "свидетеля" по отношению к подложке;
- A_3 - температура подложки во время напыления;
- A_4 - вакуум во время напыления;

- A₅ - время напыления резисторов;
- A₆ - температура "свидетеля" во время напыления;
- A₇ - очистка подложки в тлеющем разряде;
- A₈ - влияние защитной пленки;
- A₉ - неровность поверхности подложки;
- A₁₀ - неплотность прилегания трафаретов;
- A₁₁ - химическая очистка подложки;
- A₁₂ - сопротивление контактов;
- A₁₃ - конструкция "свидетеля";
- A₁₄ - чистота испаряемого материала;
- A₁₅ - теневой эффект.

Этим факторам каждый исследователь приписал номера /ранги/ от I до 15 в зависимости от степени влияния их на выходной параметр. В тех случаях, когда исследователь не мог провести четкого разграничения некоторых факторов, вводились "связанные ранги", т.е. этим факторам записывался средний ранг. Результаты ранжирования приведены в таблице I.

В этой таблице в столбце T_j приведено количество связанных "рангов". В строке $\sum S_i$ получена суммарная ранжировка по каждому фактору и величина среднего ранга \bar{S} .

По данным этой таблицы был рассчитан коэффициент корреляции, определяющий согласованность мнений группы исследователей [3].

$$W = \frac{S}{\frac{1}{12} m^2 n (n^2 - 1) - m \sum T_j},$$

где

$$S = \sum_{i=1}^n \left(\sum_{j=1}^m S_{ij} - \bar{S} \right)^2,$$

$$T_j = \frac{1}{12} \sum_k (t_k^3 - t_k),$$

m - число исследователей,

n - число факторов,

t_k - k-ое число одинаковых рангов в i-м ранжировании.

Подставив данные из таблицы I в исходную формулу, получим:

$$W_I = 0,541, \quad \text{а} \quad W_{II} = 0,585.$$

Таблица I

Органи- зация	Специ- алист	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	A ₇	A ₈	A ₉	A ₁₀	A ₁₁	A ₁₂	A ₁₃	A ₁₄	A ₁₅	T _j
I.	1	1	5	2	3;5	3;5	6	10	11	7	8	12	13	9	14	15	2
	2	4	8,5	7	4	4	10	1	12	4	14,5	13	4	8,5	11	14,5	2+5+2
	3	5,5	1	2	5,5	3	9,5	13	12	7	4	14	8	9,5	11	15	2+2
	4	2	1	3	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	12
	5	2	1	3	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	12
ΣS_i		14,5	16,5	17	32	29,5	44,5	43	54	37	45,5	58	44	46	55	63,5	$\bar{S}=40$
$\Delta=\Sigma S_i - \bar{S}$		-25,5	-23,5	-23	-8	-10,5	4,5	3	14	-3	5,5	18	4	6	15	23,5	
Δ^2		650,2	552,2	529	64	110,2	20,2	9	196	9	30,2	324	16	36	225	522,2	$S_{II}=3307$
2.	1	3	8	2	1	4	6	14	12	9	11	5	10	7	13	15	
	2	1;5	6	3	4	1,5	5	13	13	7	13	10	8	9	13	13	2+5
	3	3	14,5	1;5	5	4	1,5	12	6	9	7	8	10	14,5	11	13	2+2
	4	1	14	2,5	6	4	2,5	11	9	10	8	5	12	13	7	1,5	2
	5	3	7	12	2	14	8	10,5	14	9	4	10,5	5	6	1	14	3+2
	6	1	6	4	2,5	2,5	5	9,5	13	11	12	9,5	14	7	8	15	2+2
ΣS_i		12,5	55,5	25	20,5	30	28	70	67	55	55	48	59	56,6	53	85	$\bar{S}=48$
$\Delta=\Sigma S_i - \bar{S}$		-35,5	7,5	-23	-27,5	-18	-20	22	19	7	7	0	11	8,5	5	37	
Δ^2		1260	56,2	529	756,2	324	400	484	361	49	49	00	121	56,2	25	1369	$S_{II}=5840$

Значимость коэффициентов конкордации определялась по критерию χ^2 , который /при $n > 7$ / рассчитывался по формуле:

$$\chi_w^2 = \frac{S}{\frac{1}{12} mn(n+1) - \frac{1}{n-1} \sum T_j}$$

Расчеты критерия χ^2 дали следующие результаты: $\chi^2 = 37,2$ и $\chi_{wII}^2 = 49,1$. Табличное значение критерия χ_{wI}^2 для 1% уровня значимости при $\gamma = n - I = 14$ степеней свободы равно 29,141 [6].

Подобным образом была рассчитана степень согласованности между группами исследователей двух организаций. Найдено $w = 0,473$ и $\chi_w^2 = 72,8$.

В итоге, с вероятностью больше 99%, можно утверждать, что существует определенная согласованность специалистов относительно степени влияния рассматриваемых переменных на воспроизводимость пленочных резисторов.

По результатам опроса была построена гистограмма ранжирования технологических факторов, в которой факторы располагаются в порядке увеличения суммы рангов /рис.1/.

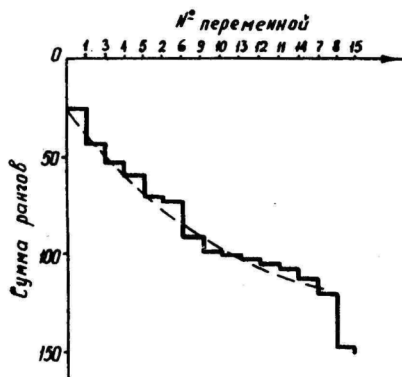


Рис. 1. Гистограмма ранжирования факторов.

Из приведенной диаграммы видно, что: во-первых, можно не учитывать теневой эффект — A_{15} /действительно, большинство специалистов приписало ему последнее место/ и, во-вто-

рых, поскольку обнаружено нелинейное спадание веса факторов, можно некоторые факторы в дальнейшем не рассматривать, приравняв их к шумовому полю /например, начиная с A_{10} /. Из семи оставшихся факторов первым четырем /скорость напыления - A_1 , температура подложки - A_3 , вакуум при напылении - A_4 и время напыления - A_5 / все исследователи приписывают ведущую роль, а об остальных трех /положение "свидетеля" - A_2 , температура "свидетеля" - A_6 и неровность поверхности подложки - A_9 / мнения расходятся, хотя они и выделяются заметно на шумовом поле.

Выводы о степени технологических факторов на воспроизводимость тонкопленочных резисторов, полученные в результате применения метода ранговой корреляции на первом этапе изучения процесса производства резисторов, позволили сократить количество рассматриваемых технологических факторов и сконцентрировать внимание на главных причинах, вызывающих невоспроизводимость сопротивлений пленочных резисторов.

На следующем этапе применяется метод случайного баланса. Этот метод позволяет наряду с выделением доминирующих факторов, произвести их оценку и составить приближенное уравнение регрессии, являющееся математической моделью процесса изготовления резисторов. Напыление пленочных резисторов производилось без нарушения вакуума на установках типа УВР-2 и УВН-2М-1. Материал резистивной пленки - хром, проводящей пленки - алюминий. "Свидетель" сопротивления, также как и подложка, был нагрет в процессе напыления до температуры 300°C . Причем регистрировались значения сопротивления "свидетеля" в нагретом / R_r / и охлажденном / R_x / состоянии. Параметр $X_9 = 1 - R_x/R_r$ может служить характеристикой полученной структуры пленки. В качестве выходного параметра было выбрано значение получаемого при напылении сопротивления резистора. Поскольку на одной подложке располагались 26 резисторов, то был выбран тот резистор, который имел минимальную вариацию сопротивления относительно своего среднего значения. Этот при-

ем позволял выбрать резистор, на который в меньшей степени оказывают влияние ошибки, возникающие вследствие несоответствия масок и неплотности их прилегания к подложке. При изготовлении резисторов регистрировались 11 параметров технологического процесса /линейные эффекты/. Кроме того, иногда два фактора в отдельности оказывают незначительное влияние на выходной параметр, а совместное их воздействие оказывается значимым. Поэтому, кроме 11-ти линейных эффектов, необходимо учитывать также и их парные взаимодействия /возможны 55 таких пар/. Ввиду того, что применять к такому большому числу факторов методы классического анализа трудно даже с использованием ЦВМ, мы воспользовались упрощенным методом математической обработки данных, полученных пассивным экспериментом, предложенным Мойсиком Б.Н. [5]. Этот метод включает в себя: подготовку исходных данных и метод случайного баланса. Статистические данные, собранные в результате проведения пассивного эксперимента, преобразуются так, чтобы к ним можно было применить метод случайного баланса. Практическая реализация этого метода не вызывает затруднений и достаточно подробно описана Налимовым В.В. [4]. Диаграммы рассеяния и таблицы для расчета вклада, вносимого выделенными факторами в выходной параметр, не представляют интереса, поэтому рассмотрим только конечные результаты применения этого метода.

Построив диаграммы рассеяния и рассчитав по таблицам с двумя или тремя входами вклады, мы получили два уравнения регрессии для установок УВР-2 и УВН-2М-1 соответственно.

$$y_1 = 4,43 + 0,2x_2x_3 + 0,27x_4 - 0,44x_5 + 0,14x_6 + 0,14x_5x_6 + 0,28x_7x_9, \quad (1)$$

$$y_2 = 5,76 - 0,2x_1 + 0,5x_2 + 0,3x_4 - 0,6x_5 + 0,3x_6 - 0,5x_8. \quad (2)$$

В этих уравнениях приняты следующие обозначения переменных:

- χ - величина сопротивления резистора на подложке /ком/;
- χ_1 - положение подложки относительно испарителя;
- χ_2 - вакуум при обезгаживании хрома /мм рт.ст./;
- χ_3 - ток при обезгаживании хрома /а/;
- χ_4 - вакуум при испарении хрома /мм рт.ст./;
- χ_5 - ток при испарении хрома /а/;
- χ_6 - время испарения хрома /сек/;
- χ_7 - сопротивление "свидетеля" при 300°C /ом/;
- χ_8 - температура подложки при напылении хрома /°C/;
- χ_9 - параметр, характеризующий структуру пленки.

В этих уравнениях переменные принимают значения $X=+I$ и $X=-I$ при значениях параметров процесса, приведенных в таблице I.

Рассматривая коэффициенты при входных переменных X_i в обоих уравнениях, приходим к выводу, что на величину сопротивления напыляемого резистора, в порядке убывания степени их влияния, воздействуют следующие факторы:

1. ток испарения хрома /пропорционален скорости напыления /,
2. температура подложки во время напыления,
3. сопротивления "свидетеля" и структура пленки,
4. режим обезгаживания хрома,
5. вакуум при испарении хрома,
6. время напыления хрома.

Таким образом, мы выделили основные технологические факторы, влияющие на величину сопротивления напыляемого резистора, и получили уравнения, связывающие параметры технологического процесса с величиной получаемого сопротивления пленочного резистора.

Таблица I

Диапазон изменения параметров процесса

№	УВР-2		УВН-2М-I	
	$X = -I$	$X = +I$	$X = -I$	$X = +I$
X_2	$9 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
X_3	45	55	50	50

продолжение таблицы I

X_4	$7 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
X_5	50	70	240	360
X_6	20	80	30	90
X_7	450	650	11000	1400
X_8	-	-	200	350

По этим уравнениям, задаваясь допуском на величину сопротивления, можно определить допустимые пределы изменения технологических факторов. Например, из уравнения /I/ видно, что с существующим диапазоном изменения технологических переменных трудно получить допуск на сопротивления меньше 10%, т.к. изменение тока испарения X_5 от 50 до 70 ампер уже приводит к разбросу величины сопротивления на $\pm 10\%$. Если же учесть все переменные, то разброс превысит $\pm 25\%$ относительно среднего значения сопротивления резистора. Для уменьшения разброса сопротивлений необходимо, в первую очередь, уменьшить пределы изменения тех переменных, коэффициенты которых в уравнениях /I/ и /2/ максимальны. При напылении очередной серии пленочных микросхем производилась стабилизация процесса обезгаживания X_2 , тока испарения X_5 и времени напыления хрома X_6 . В результате, удалось повысить процент выхода резисторов с 50% и 70% при допуске на сопротивления $\pm 20\%$.

Следующий этап анализа - нахождение систематических погрешностей. Для этого необходимо, взяв партию из 30 + 50 микросхем, найти средние величины \bar{R} и соответствующие им дисперсии σ . Затем, по известной методике [1], производят оценку отклонений $\Delta = \alpha - \bar{R}$; где α - заданное значение сопротивления. Если теперь $\frac{|\Delta|}{\sigma} > Z_q$, где Z_q для $q = 0,05$ равно 1,96, то мы имеем систематическую погрешность $A \approx \Delta$. Доверительный интервал, покрывающий A с вероятностью $p = 1 - q = 0,95$, получаем:

$$p\{\Delta - Z_q \cdot \sigma \leq A \leq \Delta + Z_q \cdot \sigma\} = 0,95$$

Далее, для устранения систематической погрешности, производится корректировка фотонегатива и трафарета.

На заключительном этапе проводится проверка эффективности системы контроля процесса по "свидетелю" сопротивления [2]. Если коэффициент корреляции между сопротивлением "свидетеля" и сопротивлением резистора на подложке не более 0,7, то следует обратить внимание на конструкцию и положение "свидетеля" относительно подложки. Между коэффициентом корреляции и выходом годных микросхем /по резисторам/ существует жесткая связь: так, с ростом коэффициента корреляции от 0,65 до 0,98 выход годных микросхем возрастает от 18 до 80%.

По результатам приближенного анализа были приняты некоторые меры для повышения процента выхода годных микросхем. В проведенном затем контрольном эксперименте удалось увеличить выход годных резисторов до 70%, конденсаторов до 82%, а микросхем в целом до 55%. Допуск на элементы $\pm 20\%$.

Л и т е р а т у р а

1. Н.Г.Видуев, Г.С.Кондра, Вероятностно - статистический анализ погрешностей измерений, М., изд-во "Недра", 1969.
2. И.Г.Казарин, В.С.Степанский, Оценка эффективности "свидетеля" при напылении тонкопленочных микросхем, - "Обмен опытом в электронной промышленности", № 5, 1969.
3. В.Т.Кулик, Принципы алгоритмизации и построения управляющих систем, Киев, Гостехиздат УССР, 1963.
4. В.В.Налимов, Н.А.Чернова, Статистические методы планирования экстремальных экспериментов, М., изд-во "Наука", 1965.
5. Планирование эксперимента. Отв.ред.Круг Г.К., изд-во "Наука", 1966.
6. Я.Б.Шор, Ф.И.Кузьмин, Таблицы для анализа и контроля надежности, М., изд-во "Сов.радио", 1968.

Approximate Methods of Analysing the
Technological Process of Producing Thin-filmed
Resistors

I. Dubovitskaya, I. Kazarin, A. Tammik

S u m m a r y

The paper deals with some approximate methods permitting one to determine the principal factors affecting the reproducibility of resistors, detect systematic errors and to evaluate the efficiency of checking up on a technological process. At the first stage of studying a process the method of rank correlation was used. This made it possible to cut down the number of the factors to be studied and hence reduce the labour-consuming character of the further analysis. At the next stage of study the method of random balance was employed by which regression equations were obtained for the setups UVR-2 and UVN-2M-1. According to the results of an approximate analysis, measures were taken to increase the number of suitable elements.

СВОЙСТВА КОНДЕНСАТОРОВ С ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПЛЕНКОЙ ИЗ МОНООКСИДА ГЕРМАНИЯ

И.М. Дубовицкая, И.Г. Казарин, В.С. Степанский

Приведены результаты исследования электрических свойств тонкопленочных конденсаторов с диэлектриком ИКС-26, SiO_2 , GeO_2 . Исследовано влияние различных режимов испарения на формирование тонкопленочной структуры.

В связи с необходимостью получения надежных конденсаторов с большой удельной емкостью, были исследованы свойства конденсаторов с диэлектрическими пленками из ИКС-26, криолита / Na_3AlF_6 / , фтористого магния / MgF_2 / , монооксида германия / GeO_2 / и некоторых других материалов. Наиболее обнадеживающие результаты были получены с пленками из монооксида германия. Этот материал легко испаряется и обладает лучшими диэлектрическими свойствами.

Пленочные конденсаторы изготавливались методом термического испарения в вакууме [1] на установке УВН-2У, модернизированной для получения конденсаторов без нарушения вакуума. В качестве подложек использовался ситалл марки СТ-50-Г, подвергшийся предварительно химической очистке в ультразвуковой ванне в растворе хромпика в серной кислоте [2]. Алюминий марки АВ00, из которого изготавливались обкладки конденсаторов, испарялся из плоских проволочных вольфрамовых испарителей. Испарение проводилось в течение 30 ± 40 сек. на подложку, нагретую до 100°C в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст.

Монооксид германия / ЕТО.021.014.ТУ/ испарялся из коробчатого испарителя с двойной перфорированной крышкой, изготовленного из танталовой ленты толщиной 0,1 мм. Испарение GeO_2 проводилось при вакууме не менее $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст.

Контроль толщины напыляемого диэлектрика осуществлялся по изменению частоты кварцевого "свидетеля". Измерение емкости и $t_{g\delta}$ конденсаторов проводилось на приборе МЛЕ-1, а измерение толщины диэлектрических пленок на универсальном монохроматоре УМ-2 и на микроинтерферометре МИИ-4. Испытание конденсаторов на пробой производилось при постоянном напряжении, причем напряжение поднималось до появления первой искорки на поле конденсатора, это напряжение и фиксировалось как напряжение пробоя.

Режимы испарения и конденсации GeO менялись с целью изучения их влияния на параметры конденсаторов. Результаты исследований представлены на графиках /рис.1-3/ и в таблице I. Каждая точка на графиках представляет собой среднее значение измерения 6 образцов.

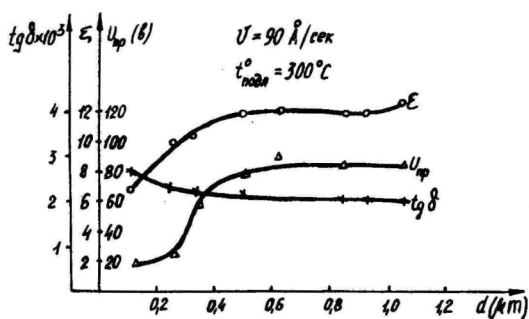


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и пробивного напряжения от толщины пленки.

Рассматривая зависимость диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и пробивного напряжения от толщины пленки /рис.1/, можно предположить (по аналогии с SiO_2) [1], что при толщине пленки GeO меньше 0,5 мкм в состав пленки входит значительная доля окиси германия GeO_2 . Это и вызывает снижение ϵ с уменьшением толщины пленки. Возрастание $t_{g\delta}$ и снижение $U_{\text{пр}}$ при уменьшении толщины диэлектрика объясняется, по-видимому, увеличением роли поверхностных дефектов в пленке Al [3,4], т.к. они становятся сравнимыми с толщиной GeO .

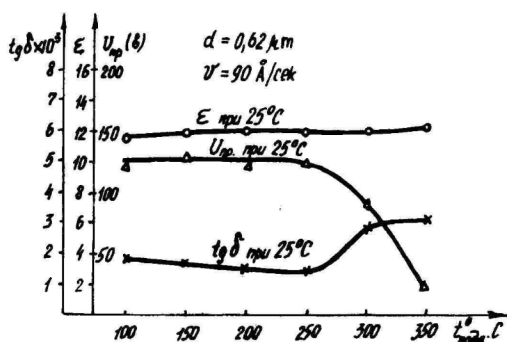


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и пробивного напряжения от температуры подложки.

График зависимости ϵ , $\text{tg } \delta$ и $U_{\text{пр}}$ от температуры подложки /рис.2/ показывает большое влияние температуры на условия формирования структуры пленки, в частности на размер зерна диэлектрической пленки. Этим можно объяснить и тот фактор, что при температурах подложки меньших 300°C в партии из 40 образцов не наблюдалось ни одного короткозамкнутого конденсатора. Тогда как при температуре 300°C их было 10%, а при 350°C - 90%.

Скорость напыления пленок также оказывает влияние на формирование структуры, но в большей степени она влияет на состав пленки. При малых скоростях мы имеем увеличение $\text{tg } \delta$ и уменьшение $U_{\text{пр}}$ за счет присутствия в пленке совместно с GeO молекул газа [1,5]. Такое же поведение $\text{tg } \delta$ и

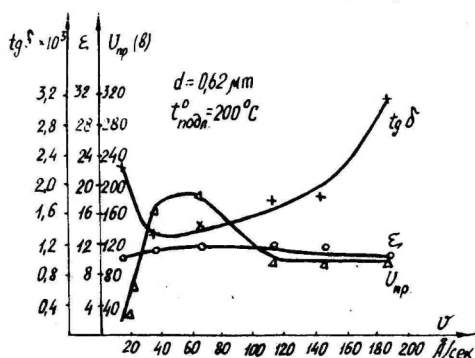


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и пробивного напряжения от скорости напыления.

$U_{пр}$ при увеличении скорости /рис.3/ можно объяснить повышенным содержанием чистого германия в напыленной пленке, за счет восстановления GeO до Ge [1,5].

Полученные данные при хранении конденсаторов в течение 120 суток на воздухе при нормальных условиях позволили сделать вывод о хорошей стабильности свойств диэлектрической пленки из монооксида германия. Изменение емкости конденсаторов за это время обнаружить не удалось, а потери уменьшились на 30%.

Приведенные в таблице I параметры конденсаторов получены при оптимальных условиях / E_{max} и $t_g \delta_{min}$ / конденсации диэлектрических пленок. Таблица составлена по экспериментальным данным авторов. Вариация электрических параметров конденсаторов с увеличением толщины растет: для ϵ с 4% до 10%, для $t_g \delta$ с 30% до 50% и для $U_{пр}$ с 10% до 30%.

Таблица I

Свойства конденсаторов с диэлектрическими пленками из ИКС-26, SiO и GeO

№ пп	Параметры конденсаторов	ИКС - 26	SiO	GeO
1.	ϵ	7,0 ± 8,5	5 ± 7	10 ± 12
2.	$t_g \delta$ при $f = 10$ кГц	0,04±0,07	0,002±0,04	0,02
3.	$E_{пр.}$ в/см	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$
4.	$C_{уд.}$ пкф/мм ²	85±100	100	130±150
5.	Вероятность к.з. на площади 0,1 см ²	8 %	22 %	0,1 %
6.	$U_{пр}$ в/ на площади 0,1 см ²	60±90	60±100	120±160
7.	ТКЕ $1 \cdot 10^{-6}$ град	+/-500±800/	+/-100±600/	+/-300±350/

По проведенной работе можно сделать следующие выводы:

1. Для получения тонкопленочных конденсаторов с диэлектриком из GeO со сравнительно небольшими потерями /менее 0,02/, пробивным напряжением около 120 в и удельной емкостью до 150 пф/мм^2 следует напылять диэлектрическую пленку толщиной не менее 0,5 со скоростью от 40- до 100 \AA/сек на подложку, нагретую до $200 \pm 250^\circ\text{C}$.
2. Сравнивая параметры тонкопленочных конденсаторов с пленками GeO , SiO и ИКС-26, можно заметить явное преимущество диэлектрических пленок GeO : более высокая удельная емкость, повышенная электрическая прочность и меньшая вероятность коротких замыканий.

Л и т е р а т у р а

1. Л.Холлиэнд, Нанесение тонких пленок в вакууме, "Госэнергоиздат", М-Л., 1963.
2. Б.Д.Луфт, А.Л.Шустина, Очистка деталей электронных приборов, изд-во "Энергия", М., 1968.
3. Пленочная микроэлектроника Пер.с англ., изд-во "Мир", М., 1968.
4. Физика тонких пленок. Пер.с англ., т.2, изд-во "Мир", М., 1967.
5. В.В.Слуцкая, Тонкие пленки в технике сверхвысоких частот, изд-во "Сов.радио", М., 1967.

Properties of Capacitors with a
Dielectric Film of Monoxide Germanium

I. Dubovitskaya, I. Kazarin, V. Stepansky

S u m m a r y

The paper presents results of the study of electric properties of thin-filmed capacitors with different dielectrics (IKS-26, SiO, GeO). The effect of the conditions of evaporation on a thin-filmed structure was also investigated.

It has been shown that GeO films have an obvious advantage over other dielectrics in that they have a high specific capacity, an increased electric durability and comparatively small losses (< 0.02).

СОДЕРЖАНИЕ

<u>К.-С.К.Ребане</u> . Некоторые замечания о выходе и стабильности электролюминофоров сульфида цинка.....	3
<u>K.-S. Rebane</u> . On the Efficiency and Maintenance of Electroluminescence of ZnS Powdered Phosphors. Summary	12
<u>Н.П.Сошин, Э.К.Тальвисте, А.А.Таммик</u> . О стабильности порошковых электролюминофоров с защитными электрохимическими покрытиями.....	13
<u>N. Soshchin, E. Talviste, A. Tammik</u> . On the Maintenance of Powdered Electroluminophors with Protective Electrochemical Layers. Summary.	25
<u>И.М.Дубовицкая, В.Б.Рабинович</u> . Расчет влагозащиты электролюминесцентных конденсаторов.....	26
<u>I. Dubovitskaya, W. Rabinovich</u> . Calculation of Damp Resistance of Electroluminescent Capacitors. Summary ,.....	38
<u>И.М.Дубовицкая, А.Д.Еселев, К.Н.Кан, А.А.Таммик, К.И.Черняк</u> . Определение некоторых механических характеристик эпоксидных компаундов.....	39
<u>I. Dubovitskaya, A. Eselyov, K. Kan, A. Tammik, K. Chernyak</u> . Determination of Some Mechanical Characteristics of Epoxy Compounds.....	45
<u>В.П.Васильченко, Э.К.Тальвисте</u> . Электролюминесцентный конденсатор как нелинейный электронный прибор.....	46
<u>V. Vassilchenko, E. Talviste</u> . Electroluminescent Capacitor as a Nonlinear Electronic Device. Summary.....	65
<u>К.В.Реало, В.Е.Солодкин, Э.К.Тальвисте</u> . Диэлектрические характеристики высоконаполненных гетерогенных систем.....	67

<u>К. Realo, V. Solodkin, E. Talviste.</u> Dielectric Characteristics of Highly Filled Heterogeneous Systems. Summary	78
<u>Э.К.Тальвисте.</u> Диэлектрические потери гетерогенных систем.....	80
<u>E. Talviste.</u> Dielectric Losses in Heterogeneous Systems. Summary	84
<u>В.П.Васильченко, К.-С.К.Ребане.</u> Сечение освобождения под действием квантов инфракрасного света дырок из ионизованных центров свечения в ZnS электролюминофорах.....	85
<u>V. Vassilchenko, K.-S. Rebane.</u> Cross Section for Delocalization of Holes from Ionized Luminescence Centres by Infrared Irradiation. Summary	90
<u>Б.Л.Мейлер, И.Ф.Тигане.</u> Исследование начальных стадий образования эпитаксиальных пленок селенида цинка.....	91
<u>B. Meiler, I. Tigane.</u> Investigation of Early Stages of the Epitaxial Growth of ZnSe. Summary	101
<u>И.Ф.Тигане, Э.Э.Тюркзон.</u> Электронно-микроскопическое исследование ранних стадий образования эпитаксиальных слоев.....	102
<u>I. Tigane, E. Türkson.</u> Electron Microscopic Investigation of Early Stages of Epitaxial Growth of ZnS. Summary.....	112
<u>А.Э.Отс, Ю.Ю.Халдре.</u> Термостимулированные процессы переноса заряда в таблетках сульфида цинка.....	113
<u>A. Ots, J. Haldre.</u> Thermostimulated Charge Transfer Processes in ZnS Tablets. Summary...	117
<u>И.М.Дубовицкая, И.Г.Казарин.</u> Некоторые вопросы планирования активных экспериментов.....	118

<u>I. Dubovitskaya, I. Kazarin.</u> Some Problems of Designing Active Experiments. Summary....	134
<u>И.М.Дубовицкая, И.Г.Казарин, А.А.Таммик.</u> Приближенные методы анализа технологического процесса производства тонкопленочных резисторов.....	135
<u>I. Dubovitskaya, I. Kazarin, A. Tammik.</u> Approximate Methods of Analysing the Technological Process of Producing Thin-filmed Resistors. Summary	144
<u>И.М.Дубовицкая, И.Г.Казарин, В.С.Степанский.</u> Свойства конденсаторов с диэлектрической пленкой из монооксида германия.....	145
<u>I. Dubovitskaya, I. Kazarin, V. Stepansky.</u> Properties of Capacitors with a Dielectric Film of Monoxide Germanium. Summary....	150

УДК 535.37: 548.736

Некоторые замечания о выходе и стабильности электролюминофоров сульфида цинка.
К.-С.К.Рибане. "Уч.зап.Тартуского гос.университета", вып. 292, Тарту, 1972, стр. 3-12.

Показано, что вследствие больших потерь излучения в электролюминофоре из-за его реабсорбции на активных и пассивных дефектах, а также диэлектрических потерь и термализации горячих электронов реальный выход электролюминесценции не может превышать 3-5%. Обсуждается роль F-центров в старении электролюминофоров и показано, что она может быть определяющей.

Библи. - 25 назв., рис. - 3.

УДК 535.37:548.736

О стабильности порошковых электролюминофоров с защитными электрохимическими покрытиями. Н.П.Социн, Э.К.Тальвисте, А.А.Таммик.
"Уч.зап.Тартуского гос.университета", вып.292, Тарту, 1972, стр.13-25.

Показано, что формирование защитных покрытий на поверхности порошковых цинксульфидных электролюминофоров приводит к изменению параметров центров, ответственных за быстрые и медленные процессы спада яркости; при этом наиболее существенное влияние оказывает модифицирование поверхности более электроположительными, чем сульфид цинка, что соответствует основным положениям электрохимической трактовки процессов старения электролюминесцентных слоев. Проведен расчет, указывающий на возможное использование в ЭЛК последовательно протекающих электрохимических реакций.

Библи. - 6 назв., рис. - 3.

УДК 53.07/08+53:001.89

Расчет влагозащиты ЭЛК. И.М.Дубовицкая,
В.Б.Рабинович. "Уч.зап.Тартуского гос.уни-
верситета", вып. 292, Тарту, 1972, стр.26-38.

В работе приводится вывод расчетных формул для време-
ни эффективной влагозащиты ЭЛК, залитых термореактивными
компаундами с высокой адгезией.

Формулы, обычно применяемые для расчета влагозащиты,
базируются на I законе Фика при стационарном состоянии по-
тока. Однако в случае заливки ЭЛК термореактивными компа-
ундами с высокой адгезией процесс влагопоглощения имеет
нестационарный характер. Вывод расчетных формул произво-
дился на основании II закона Фика с помощью интегрального
преобразования Лапласа.

Библ. - 10 назв., рис. - 6.

УДК 621.382.8 - 76:678.69

Определение некоторых механических ха-
рактеристик эпоксидных компаундов. И.М.Ду-
бовицкая, А.Д.Еселев, К.Н.Кан, А.А.Таммик,
К.И.Черняк. "Уч.зап.Тартуского гос.универ-
ситета", вып.292, Тарту, 1972, стр.39-45.

В работе приводятся результаты измерений модуля упру-
гости и адгезионной прочности клеевого шва некоторых эпо-
ксидных компаундов, применяемых для герметизации электро-
люминесцентных конденсаторов.

Установлено, что для большей полноты отверждения ими-
дазолиновых компаундов они имеют соответственно большую
величину адгезионной прочности клеевого шва при холодном
отверждении. Наибольшей величиной адгезии в случае горячей
сушки обладают составы с отвердителем ПО-200.

Библ. - 13 назв., рис. - 1.

УДК 535.37:548.736

Электролюминесцентный конденсатор как нелинейный электронный прибор. В.П.Васильченко, Э.К.Тальviste. "Уч.зап.Тартуского гос. университета", вып. 292, Тарту, 1972, стр.46-66.

На основе анализа ряда простейших эквивалентных схем электролюминесцентного конденсатора (ЭЛК) предложена трехэлементная схема ЭЛК. Схема состоит из двух ветвей: одна - емкость обкладок ЭЛК C_I , вторая - последовательная RC - цепочка, где R - сопротивление зерен люминофора, C - емкость в цепи зерен. Данная схема отличается тем, что ее емкостные элементы мало зависят от величины U (до 250 в) и частоты f (в пределах 100 гц + 20 кгц) возбуждающего напряжения (не более 5 процентов). В результате анализа зависимостей $R(U)$ и $R(f)$ выделена функция $R(U_R)$ (U_R - напряжение на зернах люминофора), которая является единственной нелинейной функцией системы. Схема служит простым эквивалентом ЭЛК при расчете и моделировании нелинейных цепей, содержащих ЭЛК.

Расчет по параметрам трехэлементной схемы ЭЛК дает для ZnS - электролюминофоров: объем активных областей ~ 5 процентов, время установления поля на люминофоре - $4 \cdot 10^{-5}$ сек.

Библи. - 19 назв., рис. - 13.

УДК 537.226.3 + 541.66.092

Диэлектрические характеристики высоконаполненных гетерогенных систем. К.В.Реало, В.Е.Солодкин, Э.К.Тальviste. "Уч.зап.Тартуского гос. университета", вып. 292, Тарту, 1972, стр.67-79.

Предлагается метод изучения диэлектрических характеристик (ДХ) гетерогенных систем с использованием сжимаемых связующих диэлектриков и порошковых электролюминофоров в качестве наполнителя. Разработаны связующие диэлектрики с увеличенной вязкостью, позволяющие получить устойчивые во времени гетерогенные системы, коэффициент наполнения которых можно подвергать плавному изменению до трехкратной величины по сравнению с начальной без нарушения структуры системы. Расчитаны ДХ для модели гетерогенной системы с учетом парных взаимодействий зерен в слое. Сравнение теории с экспериментом показывает, что в случае $\epsilon_n/\epsilon_c \leq 2,5$ (ϵ_n, ϵ_c - диэлектрические постоянные наполнителя и связующего) нелинейность ДХ не превышает 8%. Методика позволяет оценить нелинейность ДХ гетерогенных систем с коэффициентом наполнения по объему до 0,3.

Библ. - 9 назв., рис. - 4.

УДК 537.226.3

Диэлектрические потери гетерогенных систем. Э.К.Тальвисте. "Уч.зап.Тартуского гос.университета", вып.292, Тарту, 1972, стр.80-84.

На основе двухслойной модели гетерогенной системы предложена обобщенная формула для временной постоянной максвелловской релаксации системы ("τ - формализм"). При помощи предложенного соотношения можно рассчитать диэлектрические потери гетерогенных систем с произвольным видом функции $\epsilon = \Phi(\epsilon_1, \epsilon_2, \gamma_1)$, где ϵ - комплексная диэлектрическая проницаемость системы, ϵ_1, ϵ_2 - то же для компонент, γ_1 - объемная доля одной из компонент.

Библ. - 8 назв., рис. - I.

УДК 535.37:548.736

Сечение для освобождения под действием квантов инфракрасного света дырок из ионизированных центров свечения. В.П.Васильченко, К.-С.К.Ребане. "Уч.зап.Тартуского гос.университета", вып. 292, Тарту, 1972, стр. 85-90.

В работе предложен новый метод определения сечения для поглощения квантов инфракрасного света на ионизированных центрах свечения. Метод основан на изучении кривых релаксации интенсивности воли яркости электролюминесценции во время облучения фосфоров интенсивным ИК излучением. Для перехода валентная зона - основной уровень ионизированного центра свечения $ZnS - Cu$ получено значение сечения поглощения, равное $3 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$.

Библи.- 7 назв., рис. - 2.

УДК 53.07/08 + 53.001.5

Исследование начальных стадий образования эпитаксиальных пленок селенида цинка. Б.Л.Мейлер, И.Ф.Тигане. "Уч.зап.Тартуского гос.университета", вып. 292, Тарту, 1972, стр. 91-101.

Электронно-микроскопически и электронографически исследовались начальные стадии образования эпитаксиальных пленок $ZnSe$, полученных напылением в вакууме на вакуумный скол монокристалла $NaCl$. Было обнаружено, что переходной температурой эпитаксиального роста $/T_3/ ZnSe$ на $NaCl$ является температура подложки $T_n 200^\circ C$. При $T_n < T_3$ основным механизмом роста является перераспределение массы в процессе коалесценции. Коалесценция сопровождается ухудшением азимутальной ориентации частиц в слое. Основ-

ная ориентация слоев $/100/_{ZnSe} \parallel /100/_{NaCl}$. При $T_{II} > T_3$ определяющим является диффузионный механизм роста. Энергия активации поверхностной диффузии равна 0,17 эв. Длина диффузии при $T_{II} = 200 + 340^\circ C$ составляет $400 + 800 \text{ \AA}$, время свободного пробега порядка $2 \cdot 10^{-6}$ сек.

Библ. - 7 назв., рис. - 4.

УДК 53.07/08 + 53.001.5

Электронно-микроскопическое исследование ранних стадий образования эпитаксиальных слоев ZnS . И.Ф.Тигане, Э.Э.Тирксон. "Уч. зап.Тартуского гос.университета", вып. 292, Тарту, 1972, стр.102-112.

Исследовались ранние стадии образования слоев ZnS на сколотых в вакууме монокристаллических подложках $NaCl$. При температурах подложки $T_{II} \geq 100^\circ C$ образовывались тонкие слои $/001/_{ZnS} \parallel /001/_{NaCl}$. Переходной температурой эпитаксиального роста слоев была установлена $T_{II} \approx 180^\circ C$. При температурах подложки $100 < T_{II} < 180^\circ C$ определяющим при образовании слоя является процесс коалесценции. При более высоких температурах ответственным явлением в процессе роста будет поверхностная диффузия молекул на поверхности подложки. Из температурной зависимости концентрации частиц на подложке была оценена длина поверхностной миграции молекул ZnS на $NaCl$, которая получилась равной $600 + 900 \text{ \AA}$ при $T_{II} = 180 + 340^\circ C$.

Библ. - 13 назв., рис. - 5.

УДК 538.69:539.124

Термостимулированные процессы переноса заряда в таблетках сульфида цинка. А.Э.Отс, Ю.Ю.Халдре. "Уч. зап.Тартуского гос.университета", вып. 292, Тарту, 1972, стр.113-117.

В данной работе методом ЭИР исследованы термостимулированные процессы переноса заряда, протекающие в таблетках ZnS в интервале температур $77-500^{\circ}K$. Установлено существование ряда элементарных стадий переноса электронов и дырок между различными центрами, в том числе между G^{+} , Fe^{3+} , F^{-} и A^{-} центрами.

Библ. - 5 назв., рис. - 1.

УДК 519.240

Некоторые вопросы планирования активных экспериментов. И.М.Дубовицкая, И.Г.Казарин. "Уч.зап.Тартуского гос.университета", вып. 292, Тарту, 1972, стр.118-134.

В работе рассматривается описание поверхности отклика с помощью линейной модели и уравнений второго порядка. Если результаты эксперимента не могут быть адекватно описаны линейной моделью, то для точного описания поверхности следует применять квадратичное приближение. Приводится описание таких схем планирования, как полный факторный эксперимент (ПФЭ), дробный факторный эксперимент (ДФЭ), центральное композиционное планирование (ЦКП).

Библ. - 4 назв., рис. - 2.

УДК 621.382:396.6 - 181.5

Приближенные методы анализа технологического процесса производства тонкопленочных резисторов. И.М.Дубовицкая, И.Г.Казарин, А.А.Таммик. "Уч.зап.Тартуского гос. университета", вып. 292, Тарту, стр.135-146.

В статье рассмотрены некоторые приближенные методы, позволяющие определить основные факторы, влияющие на воспроизводимость резисторов, выявить систематические погреш-

ности и оценить эффективность контроля технологического процесса. На первой стадии изучения процесса использовался метод ранговой корреляции. Это позволило сократить количество рассматриваемых факторов и тем самым уменьшить трудоемкость дальнейшего анализа. На следующем этапе исследования метод случайного баланса, с помощью которого получены уравнения регрессии для установок УВР-2 и УВН-2М-1. По результатам приближенного анализа были приняты меры для повышения процента выхода годных микросхем.

Библ. - 6 назв., рис. - 1.

УДК 621.382:621.396.6-181.5

Свойства конденсаторов с диэлектрической пленкой из монооксида германия. И.М.Дубовицкая, И.Г.Казарин, В.С.Степанский. "Уч. зап.Тартуского гос. университета," вып. 292, Тарту, 1972, стр.147-152.

В работе приводятся результаты исследования электрических свойств тонкопленочных конденсаторов с различными диэлектриками (ИКС-26, SiO_2 , GeO_2). Исследовалось влияние режима испарения на тонкопленочную структуру.

Показано, что пленки GeO_2 имеют явное преимущество перед другими диэлектриками. Они обладают высокой удельной емкостью, повышенной электрической прочностью и сравнительно небольшими потерями (менее 0,02).

Библ. - 5 назв., рис. - 3.